

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELLI ALESSANDRA REINO OLEGÁRIO DA SILVA

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS SÍLICA VERDE/PVA NA
DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA DO MAR POR PERVAPORAÇÃO

CURITIBA

2020

DANIELLI ALESSANDRA REINO OLEGÁRIO DA SILVA

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS SÍLICA VERDE/PVA NA
DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA DO MAR POR PERVAPORAÇÃO

Tese apresentada como requisito à obtenção do grau de Doutora em Engenharia de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer
Coorientadora: Prof^a Dr^a. Luana Carolina Bosmuler Züge

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

S586d

Silva, Danielli Alessandra Reino Olegário da

Desenvolvimento e aplicação de membranas sílica verde/pva na dessalinização de água do mar por pervaporação [recurso eletrônico]/ Danielli Alessandra Reino Olegário da Silva, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná
Orientadora: Profª. Drª. Agnes de Paula Scheer
Coorientadora: Profª Drª. Luana Carolina Bosmuler Züge

1. Tecnologia de alimentos. 2. Engenharia de alimento. I. Scheer, Agnes de Paula. II. Züge, Luana Carolina Bosmuler. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 664.804

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DANIELLI ALESSANDRA REINO OLEGÁRIO DA SILVA** intitulada: **Desenvolvimento e aplicação de membranas Sílica verde/PVA para dessalinização de água do mar por pervaporação**, sob orientação da Profa. Dra. AGNES DE PAULA SCHEER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Junho de 2020.

Assinatura Eletrônica

26/06/2020 17:18:09.0

AGNES DE PAULA SCHEER

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

26/06/2020 14:02:07.0

VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/06/2020 17:12:30.0

RAMIRO GONCALVES ETCHEPARE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/06/2020 15:57:23.0

THAISA CARVALHO VOLPE BALBINOTI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL)

Assinatura Eletrônica

01/07/2020 11:33:40.0

MARCELINO LUIZ GIMENES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Unidade, Universo, Ser infinito, Ser Supremo, Cosmos, Deus ou outro nome que essa Inteligência Infinita possua, por ter a oportunidade de viver aqui e agora, podendo trilhar esse caminho de aprendizados, superações e evolução contínua. Também, por poder me deliciar com a brisa suave ou sofrer com o sol causticante quando eles aparecem, mas continuando o caminho com tranquilidade, enquanto compreendo a minha essência.

Agradeço aos meus erros, que me ajudaram a olhar pontos em que eu precisava crescer, e às dificuldades que foram plataformas de propulsão entre um nível de consciência e outro.

Ao meu pai, Daniel Olegário da Silva, por ser mais do que um pai, um amigo e parceiro de vida. Aquele amor que acolhe em meio às dificuldades, que me coloca no colo quando eu sinto que as coisas não estão bem, que me dá alicerce, que me direciona, apoia e incentiva, que está ao meu lado para o que der e vier. Suas piadas sem graça com certeza também me influenciaram.

À minha mãe, Donise Reino da Silva, por todo seu exemplo, por seu imenso amor e cuidado em forma de serviço. Pensando sempre em mim com carinho, coisas simples do dia a dia se tornam maravilhosas, todos os seus pequenos gestos de amor fazem meu mundo melhor. Quando eu imagino algo de que preciso, ela já está com esse algo em suas mãos para me oferecer. Seu humor é maravilhoso e sua risada contagiante.

Ao meu irmão, Diogo Alessandro Reino Olegário da Silva, porque meu pai não poderia deixar de colocar os nomes iguais. Irmandade que vai além do sangue, embora desnaturados, sempre estamos um para o outro com uma parceria e amor que não tenho como descrever. À minha cunhada Alessandra e à Bete pelo carinho, amor e parceria de sempre.

Aos meus sobrinhos Pedro e Jonas, que nasceram ao longo dessa caminhada. Uma gargalhada, um sorriso e uma palavra deles já mudam o rumo do meu dia. Obrigada meus amores por existirem, minha vida é muito mais feliz por isso. Meu amor por vocês é inexplicável.

À minha avó, Vó Mélia, por todo seu amor, carinho e ensinamentos durante essa vida. Ao Vô Gustavo (vô Tinho) pelo seu humor, histórias e lição de vida que nunca vou esquecer, onde quer que esteja. Agradeço também aos meus já falecidos

avós Maria e Pedro, pela honra de ser sua descendente. Aos meus demais familiares vivos ou não, que amo de coração e sempre carregarei comigo.

Queria agradecer à Evelyn, que foi minha parceira durante a maioria desses anos de projeto, que me deu força, coragem e paciência para continuar essa caminhada em meus momentos mais difíceis, eu sempre serei grata por tudo. Agradeço muito à Rô, que também foi minha parceira e me incentivou e apoiou nos últimos meses desse trabalho, com quem eu pude compartilhar cada aprendizado e dificuldade sempre que eu precisei.

À minha orientadora, Professora Agnes de Paula Scheer, sem palavras para agradecer pela sua paciência e humanidade. Não é somente uma professora, mas um ser humano que nos inspira, seu foco não é achar culpados, mas solucionar problemas. Aquele ser humano fino, mas humilde, que tem maestria nas relações humanas. Minha eterna gratidão por estar comigo nessa caminhada e ser um exemplo de vida para todos nós.

À minha coorientadora Luana, por todo apoio, por estar sempre de prontidão e ajudar no que puder. Por toda sua disposição, paciência e trabalho que teve durante esse processo.

Aos professores que me ajudaram nesse caminho durante a Pós, com grandes e pequenas contribuições: Vitor Renan, Rilton, Nerilde, Miguel, Cristóvão, Lorena, Franciny, Daniel, Lenzi, Regina, Bruno, Roberto Pontarolo, José G. Bersano e Thirzá, dentre muitos outros.

Aos meus amigos do Lab, sem vocês o doutorado teria sido sem ânimo, sem alma. Bel, minha parceira inestimável nesses anos todos, que me aguentou sempre e compartilhou todos esses momentos comigo, até esse último “suspiro” juntas, cada segundo foi importante pra mim. Made, um amor imenso nesse coração, uma parceria de anos, nem tenho como agradecer todo apoio que me deu, é de uma compreensão sem igual. Aline, por ser esse amor de pessoa, sempre um exemplo e disposta a ajudar, por me escutar tantas vezes quanto eu precisei irmãzinha. Gi e Rodrigo, sem vocês eu não teria nem realizado esse projeto, a Gi é aquela que está sempre ali para o que você precisar, um ser sensacional, tem minha eterna gratidão. Ge, obrigada por deixar nossos dias mais alegres, pelas trocas de vida, conhecimento e discussões sobre como podemos melhorar continuamente, sou melhor por isso. Luíza, proativa, mil e uma utilidades e um coração gigantesco, sempre buscando fazer o seu melhor e deixar um pedacinho de bondade nos outros,

aprendo muito contigo. Klayton, que sempre me ajudou quando eu precisei, um grande parceiro, que possui muito amor nesse coração e extremamente inteligente, eu só tenho a agradecer. Raquel, uma alegria em pessoa, a energia e a luz já chegam com ela, muito obrigada por nossas conversas, você é demais. Fillemon, um exemplo de pessoa, de superação, sempre querendo ajudar e com um conhecimento fantástico. Bruno, pelas conversas, piadas e trocadilhos pelos corredores. Sheila, por toda a parceria e ajuda nesse tempo, pelas conversas e pensamentos sobre a vida, sempre vou ser grata.

Aos meus demais amigos fora do Lab, que amo de paixão, e só vou citar o nome, porque se não daria outra tese discorrendo sobre cada um. Tem um grande pedaço de todos vocês nessa caminhada: Mônica (metade), Grazi (parceria), Lary (neta 1), Giovana (neta 2), Prislei (partilha), William (companheirismo), Gabriel (irmandade), Ju (amorosidade), Pâmela (infinidade), Aline (conexão), Camila (amizade), Lindsay (carinho), Paulo (conversas), Sudhi (inspiração), Shanti (mestre), Marlene (trocas), Du (filosofias), Helo (amizade de vida), Laura (união), Thaisa (incentivo), Alexandre (apoio) e Regi (compaixão). Por toda a parceria, amizade e amor envolvidos nessas conexões e em muitas outras que possuo.

À Val, Godines, Celeste, Hadassa, Kailash e Pantera, gatos que me mostraram o que é ser zen de verdade. Ao conforto que ganhei deles, em meio aos conflitos.

Aos técnicos e pessoas de laboratório que me ajudaram: Walderson, Thiago, Andréia, Vanderlei, Dani Zelinski, Vanessa, Dani Carpiné, Patrícia, Daniel, Vitor, Vinícius, Fabi Hamerski, Fabi Gavelaki, Fernando, Luciane Prado, Ellen, Alisson e tantos outros. Eu não teria conseguido sem a ajuda de todos vocês. Obrigada pela paciência, por todo o suporte, por buscarem sempre utilizar suas capacidades para ajudar os alunos de coração, isso não tem preço.

Aos laboratórios dos Departamentos de Física, Química, Engenharia Mecânica, Engenharia Química, Engenharia Ambiental, Farmácia, Agronomia, Bioquímica e Oceanografia, que me acolheram e deram suporte à pesquisa.

À UFPR, à CAPES e à Pós Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade, suporte e apoio para que esse projeto pudesse ser realizado, minha imensa gratidão.

À todas as conexões e aprendizados que adquiri nesse tempo, foi fantástico.

“De todos os destinos, há um que me importa mais, e é o de ser um verdadeiro ser humano.”

(Chefe de tribo Sioux)

RESUMO

A pervaporação, processo de separação por membranas, tem sido amplamente estudada como tecnologia para dessalinização. Trabalhos que visam a melhoria do desempenho desse processo com a utilização de membranas híbridas, que utilizam materiais inorgânicos e orgânicos poliméricos, também vem ganhando destaque. Entretanto, o estudo e a aplicação de materiais, como resíduos agroindustriais, na fabricação de membranas híbridas, ainda são escassos. Nesse estudo, sílica extraída da casca de arroz foi utilizada no desenvolvimento de uma membrana híbrida de sílica verde/PVA, para melhorar a eficiência do processo de dessalinização da água do mar por pervaporação. O método térmico, com lixiviação ácida, foi utilizado para a extração da sílica sob diferentes condições, e a amostra com o maior grau de pureza, avaliado por análise de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X, foi caracterizada quanto à morfologia, ligações químicas, tamanho de partícula e estabilidade térmica. Esse material foi incorporado à matriz polimérica de PVA nas concentrações de 0%, 10% e 20% (m/m) para fabricação das membranas PVA-Si 0% (controle), PVA-Si 10% e PVA-Si 20%, que foram caracterizadas por análises de morfologia, cristalinidade, hidrofiliabilidade, rugosidade, estabilidade térmica, estabilidade mecânica, espessura e ligações químicas. Essas membranas foram utilizadas na dessalinização por pervaporação de soluções salinas sintéticas, com 0,5% e 3,5% (m/v) de NaCl, e a eficiência do processo foi avaliada por meio do fluxo do permeado e do coeficiente de rejeição de sal da membrana, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Os resultados mostraram que a sílica com o maior teor de pureza apresentou mais do que 97% de dióxido de silício e foi obtida a partir de casca de arroz, tratada na temperatura de 700 °C com 5% de ácido cítrico na solução de lixiviação. Na fabricação das membranas, as análises de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) revelaram que as ligações entre sílica e PVA ocorreram com êxito. As membranas híbridas de sílica verde/PVA apresentaram menor cristalinidade e maior hidrofiliabilidade, estabilidade térmica e rugosidade do que a membrana de PVA puro. Algumas dessas características ajudaram a melhorar a eficiência do processo de dessalinização em relação à membrana PVA-Si 0%, e o fluxo de permeado máximo de 12,3 kg m⁻² h⁻¹ foi alcançado para a membrana PVA-Si 10%, escolhida para ser utilizada na dessalinização da água do mar. O fator de rejeição de sal manteve-se maior do que 99,9% em todas as membranas avaliadas. Para a pervaporação da água do mar, ela foi previamente tratada com os processos de coagulação, filtração granular, coagulação + filtração granular e microfiltração, que apresentaram qualidade de efluente similares ($p > 0,05$). Levando em consideração a simplicidade e o custo relativamente reduzido de processo, a filtração granular foi escolhida como pré-tratamento. Utilizando a água do mar bruta (AMB) e o efluente da filtração granular (EFG) como corrente de alimentação na pervaporação, a rejeição de sais foi alta para ambas, com valores maiores do que 99,99%. Por outro lado, o fluxo do permeado foi maior para a EFG ($p < 0,05$), que alcançou um máximo de 10,6 kg m⁻² h⁻¹, revelando que a aplicação do pré-tratamento é essencial para a melhoria do desempenho da pervaporação. A água obtida na dessalinização, para ambas as correntes de alimentação atendeu, dentre os parâmetros avaliados, a maioria dos requisitos exigidos pela Portaria de Consolidação n° 5 de 2017 do Ministério da Saúde e pela RDC n° 316 de 2019 da ANVISA, com exceção da quantidade de sais mínima e do pH, que podem ser ajustados com um processo complementar de remineralização da água dessalinizada. Os resultados mostraram que a eficiência da

dessalinização por pervaporação da membrana de PVA foi melhorada pela incorporação da sílica de casca de arroz, que se mostra competitiva e viável técnica e ambientalmente para aplicação na dessalinização de águas salinas e salobras.

Palavras-chave: Membranas híbridas. Água do mar. Polivinilalcool. Sílica de casca de arroz. Água dessalinizada.

ABSTRACT

Pervaporation, a membrane separation process, has been widely studied as a technology for desalination. The performance improvement of this process with the use of hybrid membranes, which incorporate inorganic and organic (polymeric) materials, is also gaining prominence. However, studies and application of materials, such as agro-industrial waste, in the manufacture of hybrid are still limited. In this study, silica extracted from rice husk was used in the development of a new hybrid membrane of green silica/PVA, to improve the efficiency of seawater desalination by pervaporation. The thermal method, with acid leaching, was used for the extraction of silica under different conditions and the sample with the highest degree of purity, evaluated by X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction analysis, was characterized in terms of morphology, chemical bonds, particle size and thermal stability. This material was incorporated into the polymeric PVA matrix at concentrations of 0%, 10% and 20% (m/m) for the manufacture of membranes called PVA-Si 0%, PVA-Si 10% and PVA-Si 20%, respectively. The membranes were characterized by analyzes of morphology, crystallinity, hydrophilicity, roughness, thermal stability, mechanical stability, thickness and chemical bonds. These membranes were used in the desalination by pervaporation of synthetic saline NaCl solutions, with 0.5% and 3.5% (m/v), and the efficiency of the process was evaluated through permeate flux and the salt rejection coefficient, at temperatures of 30, 40, 50 and 60 °C. Results showed that the silica with the highest purity content presented more than 97% silicon dioxide, and was obtained from rice husks treated at a temperature of 700 °C with 5% citric acid in the leach solution. In membrane manufacture, Infrared Spectroscopy (FTIR) analyzes revealed that the bonds between silica and PVA occurred successfully. Hybrid green silica/PVA membranes showed less crystallinity and greater hydrophilicity, thermal stability and roughness than the pure PVA membrane. Some of these characteristics helped to improve the efficiency of the desalination process in relation to the PVA-Si 0% membrane. The maximum permeate flux of 12.3 kg m⁻² h⁻¹ was achieved by the 10% PVA-Si membrane, chosen to be applied in the desalination of sea water. The salt rejection factor remained greater than 99.9% in all assessed membranes. For seawater pervaporation, it was previously treated with coagulation, granular filtration, coagulation + granular filtration and microfiltration, which presented similar effluent quality ($p > 0.05$). Granular filtration was chosen as a pretreatment for desalination due to its simplicity and low cost. Salt rejection was high for when both raw seawater (ES) and the effluent of granular filtration (EGF) were used as the feed stream into pervaporation, with values above 99.99%. On the other hand, permeate flux was higher for EFG ($p < 0.05$) with a maximum value of 10.6 kg m⁻² h⁻¹, showing the importance of pretreatment on pervaporation performance improvement. The water obtained after desalination, for both feed streams, complied with most Brazilian legislation parameters. The exceptions were the minimum amount of salts and pH, which can be adjusted by the remineralization of desalinated water. The results confirmed that the desalination efficiency of pervaporation with the PVA membrane was improved by the incorporation of rice husk silica, which shows that the membrane can be competitive and economically and environmentally viable for application in the desalination of saline and brackish waters.

Keywords: Hybrid membranes. Seawater. Polyvinyl alcohol. Polivinilalcohol. Rice husk silica. Desalinated water.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSTOS PRESENTES NA ÁGUA DO MAR.	31
TABELA 2 – PARÂMETROS DE ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO APÓS DESSALINIZAÇÃO, RDC Nº 316 DE 2019 (ANVISA, 2019a).....	35
TABELA 3 – PARÂMETROS POTABILIDADE DE ÁGUA, SEGUNDO A CONSOLIDAÇÃO Nº 5 DE 2017 (MINISTÉRIO DA SAÚDE).	36
TABELA 4 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS UTILIZADOS PARA PERVAPORAÇÃO E SUAS CARACTERÍSTICAS.	39
TABELA 5 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS UTILIZADOS PARA PERVAPORAÇÃO E SUAS CARACTERÍSTICAS.	40
TABELA 6 – PESQUISAS QUE UTILIZARAM MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SÍLICA/PVA EM PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO.	68
TABELA 7– PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ² PARA EXTRAÇÃO DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ COM TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL.	77
TABELA 8 – MATRIZ DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL 2 ⁴ PARA A COAGULAÇÃO DA ÁGUA DO MAR.....	93
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.....	101
TABELA 10 – ÍNDICE DE CRISTALINIZAÇÃO PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE SÍLICA VERDE.....	103
TABELA 11 – ÂNGULO DE CONTATO DAS MEMBRANAS.....	111
TABELA 12 – PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DAS MEMBRANAS.	113
TABELA 13 – PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE ÁGUA E NaCl DAS MEMBRANAS SÍLICA VERDE/PVA.....	114
TABELA 14 – PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA EM SOLUÇÃO DE NaCl EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	119
TABELA 15 – COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA ÁGUA A 60 °C PARA AS MEMBRANAS NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaCl.	120
TABELA 16 – EFICIÊNCIA DA DESSALINIZAÇÃO DA MEMBRANA PVA-SI 10% E OUTROS ESTUDOS NA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS AQUOSAS UTILIZANDO SÍLICA/PVA.....	130

TABELA 17 – RESISTÊNCIAS DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DA ÁGUA DO MAR A 75 KPA.....	136
TABELA 18 – CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DO MAR E EFLUENTES DOS PRÉ-TRATAMENTOS.	137
TABELA 19 – COEFICIENTE DE REJEIÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS EM RELAÇÃO À TURBIDEZ E AOS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS	139
TABELA 20 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA SOB DIFERENTES CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO.....	146
TABELA 21 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS ABUNDANTEMENTE PRESENTES NA ÁGUA DO MAR BRUTA E NA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO.	147
TABELA 22 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS PRESENTES NA ÁGUA DO MAR BRUTA E NA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO.	147

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – POSSÍVEIS ETAPAS DO PRÉ-TRATAMENTO CONVENCIONAL UTILIZADO EM PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO	42
FIGURA 2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA NA FASE LÍQUIDA POR PERVAPORAÇÃO.....	46
FIGURA 3 – ETAPAS DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA TRANSMEMBRANA NA PERVAPORAÇÃO.	48
FIGURA 4 – MEMBRANAS DENSAS UTILIZADAS NA PERVAPORAÇÃO	64
FIGURA 5 – ESTRUTURA DE UMA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA (MMM).	65
FIGURA 6 – ESTRUTURA DA SÍLICA ISOLADA (A), LIGADA A OUTRAS MOLÉCULAS (B), EM MEIO A UMIDADE (C) E REPRESENTAÇÃO DE UMA PARTÍCULA DE SÍLICA (D).....	70
FIGURA 7 – FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA A PARTIR DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA (A) COM A MISTURA DO AGENTE DE CARGA (B), ESPALHAMENTO NO SUPORTE (C) E FORMAÇÃO DO FILME DENSO (D). 72	
FIGURA 8 – REAÇÃO ENTRE SÍLICA E PVA PELO MÉTODO DE MISTURA FÍSICA.	72
FIGURA 9 – REAÇÃO DE RETICULAÇÃO ENTRE PVA E DMU.	73
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DESSALINIZAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO UTILIZANDO MEMBRANAS SÍLICA VERDE/PVA.	76
FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.	78
FIGURA 12 – SISTEMA EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO: (1) BANHO COM CONTROLE DE TEMPERATURA; (2) TANQUE DE ALIMENTAÇÃO; (3) BOMBA DE DIAFRAGMA; (4) MÓDULO DA MEMBRANA; (5) VACUÔMETRO; (6) VÁLVULA AGULHA; (7) COLDTRAP; (8) BOMBA A VÁCUO.....	87
FIGURA 13 – PRÉ-TRATAMENTOS AVALIADOS	92
FIGURA 14 – JAR TEST UTILIZADO NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	92
FIGURA 15 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO GRANULAR UTILIZADO	94
FIGURA 16 – SISTEMA DE MICROFILTRAÇÃO.....	94

FIGURA 17 - MODO DE OPERAÇÃO DA MICROFILTRAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS DE OTIMIZAÇÃO DA PRESSÃO	96
FIGURA 18 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE CASCA DE ARROZ	100
FIGURA 19 – ESPECTRO DE DRX DA SÍLICA SINTÉTICA E SÍLICA VERDE DA AMOSTRA 1: 0% E 600 °C; AMOSTRA 2: 0% E 800 °C; AMOSTRA 3: 10% E 600 °C; AMOSTRA 4: 10% E 800 °C; AMOSTRA 5: 5% E 700 °C PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO E TEMPERATURAS DE COMBUSTÃO, RESPECTIVAMENTE.....	103
FIGURA 20 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM APROXIMAÇÃO DE 100 (A), 10.000 (B) E 20.000 VEZES (C).....	104
FIGURA 21 – IMAGENS DE MET DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.	105
FIGURA 22 – IMAGENS DE MEV COM APROXIMAÇÃO DE 150 VEZES DA SUPERFÍCIE DO SUPORTE (A) E DAS MEMBRANAS PVA-SI 0% (B), PVA-SI 10% (C) E PVA-SI 20% (D), E SEÇÃO TRANSVERSAL DAS MEMBRANAS PVA-SI 0% (E), PVA-SI 10% (F) E PVA-SI 20% (G).....	106
FIGURA 23 – ANÁLISE DE DRX DAS MEMBRANAS PVA-SI 0% (A), PVA-SI 10% (B) AND PVA-SI 20% (C).....	108
FIGURA 24 - ESPECTRO FTIR DA SÍLICA VERDE PURA (A); MEMBRANA PVA-SI 20% (B); MEMBRANA PVA-SI 10% (C) E MEMBRANA PVA-SI 0% (D).....	109
FIGURA 25 – FIGURA DOS ÂNGULOS DE CONTATO FORMADOS ENTRE UMA GOTA DE ÁGUA ULTRAPURA E AS MEMBRANAS PVA-SI 0% (A), PVA-SI 10% E PVA-SI 20%.....	110
FIGURA 26 - ANÁLISES DE TGA DE SÍLICA VERDE (a) E MEMBRANAS PVA-SI 20% (b); PVA-SI 10% (c) AND PVA-SI 0% (d).....	112
FIGURA 27 - IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DAS MEMBRANAS PVA-Si 0% (a); PVA-Si 10% (b) E PVA-Si 20% (c).....	113
FIGURA 28 – PERMEABILIDADE DE ÁGUA E SELETIVIDADE IDEAL ENTRE ÁGUA/SAL EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA VERDE NA MEMBRANA	116
FIGURA 29 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NO FLUXO DO PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA AS MEMBRANAS PVA-SI 0% (A), PVA-SI 10% (B) E PVA-SI 20% (C).	118

FIGURA 30 - - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA NA MEMBRANA NO FLUXO DO PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE 0,5% (a) E 3,5% (b) DE NaCl. ..	122
FIGURA 31 – FLUXO DO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES MEMBRANAS E CONCENTRAÇÕES DE SAL NA ALIMENTAÇÃO ESTUDADOS.	124
FIGURA 32 – AJUSTE NÃO LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS DO FLUXO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A MEMBRANA PVA-SI 0% A 0,5% (a) E 3,5% (b) DE NaCl; MEMBRANA PVA-SI 10% A 0,5% (c) E 3,5% (d) DE NaCl; MEMBRANA PVA-SI 20% A 0,5% (e) E 3,5% (f) DE NaCl.....	125
FIGURA 33 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTES COMO FUNÇÃO DA CARGA DE SÍLICA NA MEMBRANA DE PVA PARA 0,5% E 3,5% DE NaCl NA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	126
FIGURA 34 - REJEIÇÃO DE SAL DAS MEMBRANAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA TODAS AS CONDIÇÕES DE PROCESSO.	128
FIGURA 35 – FATOR DE SEPARAÇÃO REAL DOS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO PARA AS DIFERENTES MEMBRANAS E CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO.....	129
FIGURA 36 – TURBIDEZ DA ÁGUA COAGULADA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{3+}	132
FIGURA 37 – FLUXO DO PERMEADO DA ÁGUA DEIONIZADA COM A MEMBRANA LIMPA, ÁGUA DO MAR E ÁGUA DEIONIZADA COM A MEMBRANA SUJA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO (A) E FLUXO DO PERMEADO DO PROCESSO EM BATELADA COM ÁGUA DO MAR EM FUNÇÃO DO TEMPO NA PRESSÃO DE 75 KPA (B).	135
FIGURA 38 – FLUXO DO PERMEADO PARA A CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO COMPOSTA POR ÁGUA DO MAR BRUTA E PELO EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	141
FIGURA 39 – AJUSTE NÃO LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS DO FLUXO DO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A PERVAPORAÇÃO COM O EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR E A ÁGUA DO MAR BRUTA COMO CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO.	142

FIGURA 40 – REJEIÇÃO TOTAL DE ÍONS PARA A ÁGUA DO MAR BRUTA E O EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR COMO CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO.	143
FIGURA 41 – REJEIÇÃO DOS ÍONS Cl^- , SO_4^{2-} (A), Na^+ , Mg^{2+} (B) Ca^{2+} E K^+ (C) PARA O EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR (EFG) E A ÁGUA DO MAR BRUTA (AMB) COMO CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO NA PERVAPORAÇÃO.	145

LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha_{i/j}$	— Fator de separação real
$\alpha_{i/j}^*$	— Fator de separação ideal
Φ	— Fator de associação do solvente
ρ_A	— Densidade da água (kg m^{-3})
$\rho_{i,m}$	— Densidade molar do componente i (kmol m^{-3})
ρ^m	— Densidade da membrana
ρ_l	— Densidade da fase líquida (kg m^{-3})
ρ_I	— Densidade do isooctano (kg m^{-3})
γ_i	— Coeficiente de atividade do componente i (kmol kmol^{-1}) na fase líquida
$\gamma_{i,a}$	— Coeficiente de atividade do componente i na alimentação (kmol kmol^{-1}) na fase líquida
$\gamma_{i,a(m)}$	— Coeficiente de atividade do componente i na membrana do lado da alimentação (kmol kmol^{-1}) na fase líquida
$\gamma_{i,p}$	— Coeficiente de atividade do componente i no permeado (kmol kmol^{-1}) na fase líquida
$\gamma_{i,p(m)}$	— Coeficiente de atividade do componente i na membrana do lado do permeado (kmol kmol^{-1}) na fase líquida
$\gamma_{i,a}^G$	— Coeficiente de atividade do componente i na alimentação (kmol kmol^{-1}) na fase gasosa
γ_i^∞	— Coeficiente de atividade do componente i em diluição infinita (kmol kmol^{-1}) na fase líquida
μ_i	— Potencial químico do componente i na mistura (J mol^{-1})
μ_i^0	— Potencial químico do componente i puro (J mol^{-1})
$\mu_{i,a}$	— Potencial químico de i na alimentação (J mol^{-1})
$\mu_{i,a(m)}$	— Potencial químico de i na membrana do lado da alimentação (J mol^{-1})
$\mu_{i,p}$	— Potencial químico de i no permeado (J mol^{-1})
$\mu_{i,p(m)}$	— Potencial químico de i na membrana do lado do permeado (J mol^{-1})
μ^*	— Viscosidade absoluta (cP) ou (Pa s)
μ_A^*	— Viscosidade da água (cP) ou (Pa s)
μ_l^*	— Viscosidade da fase líquida (cP) ou (Pa s)
μ_j^*	— Viscosidade do solvente (cP) ou (Pa s)
A	— Área da membrana (m^2)
a_i	— Atividade do composto i (Pa)
c_A	— Concentração de água na solução
c_A^m	— Concentração de água na membrana

c_{Oa}	— Condutividade do componente i na corrente de alimentação ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
c_{Op}	— Condutividade do componente i na corrente de alimentação ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
$c_{i,a}$	— Concentração do componente i na corrente de alimentação (kg m^{-3})
$c_{i,p}$	— Concentração do componente i na corrente do permeado (kg m^{-3})
$c_{i,r}$	— Concentração do componente i na corrente do retentado (kg m^{-3})
$c_{s,a}$	— Concentração de sal na corrente de alimentação (kg m^{-3})
$c_{s,p}$	— Concentração de sal na corrente do permeado (kg m^{-3})
d_h	— Diâmetro hidráulico (m)
D_i	— Coeficiente de Difusão do composto i (cm s^{-1}) ou ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_j	— Coeficiente de Difusão do composto j (cm s^{-1}) ou ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_s	— Coeficiente de Difusão de sal (cm s^{-1}) ou ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_a	— Coeficiente de Difusão de água (cm s^{-1}) ou ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E_a	— Energia de ativação aparente
H_i	— Constante de Henry do componente i
I_{002}	— Intensidade máxima de espelhamento da sílica ($^\circ$)
I_{am}	— Menor intensidade do valor de espalhamento da fase amorfa ($^\circ$)
IC	— Índice de Cristalinidade (%)
J_A	— Fluxo de água no permeado ($\text{kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$)
J_A^S	— Fluxo de água no permeado após a microfiltração com água do mar ($\text{kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$)
J_i	— Fluxo do permeado do componente i ($\text{kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$)
J_i^0	— Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para o componente i ($\text{kg m}^{-1} \text{h}^{-1}$)
$k_{i,CL}$	— Coeficiente de transferência de massa na camada limite líquida ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
k_l	— Coeficiente de transferência de massa na fase líquida ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
k_m	— Coeficiente de transferência de massa na membrana ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
k_t	— Coeficiente de transferência de massa total ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
K_i	— Coeficiente de solubilidade ou de sorção do componente i na fase líquida
K_i^G	— Coeficiente de solubilidade ou de sorção do componente i na fase gasosa
K_j	— Coeficiente de solubilidade ou de sorção do componente j na fase líquida
K_A	— Coeficiente de sorção de água
K_s	— Coeficiente de sorção de sal
l	— Espessura da membrana (m)

L^*	— Comprimento do módulo (cm)
L_i	— Coeficiente de proporcionalidade que relaciona força motriz e fluxo ($\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
m_m^E	— Massa da membrana entumecida (em equilíbrio) (g)
m_m^S	— Massa da membrana seca (g)
m_t	— Massa total da membrana mais isooctano (g)
M	— Massa do permeado (kg)
M_a	— Massa do soluto na alimentação (kg)
M_p	— Massa do soluto no permeado (kg)
M_c	— Massa de casca de arroz (g)
M_t	— Massa de sal do permeado obtida no tempo t (kg)
M_{si}	— Massa de sílica (g)
M_∞	— Massa de sal no equilíbrio (kg)
MM_j	— Massa molar do componente j (g mol^{-1})
p_a	— Pressão da alimentação (Pa)
p_i^0	— Pressão de vapor do componente i puro (Pa)
p_i^{sat}	— Pressão de vapor de saturação do componente i (Pa)
$p_{i,a}$	— Pressão de vapor do componente i na alimentação (Pa)
$p_{i,p}$	— Pressão de vapor do componente i no permeado (Pa)
p_p	— Pressão do permeado (Pa)
p_{ref}	— Pressão de referência (Pa)
P_m	— Perímetro molhado (m)
P_i	— Permeabilidade do composto i ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
P_j	— Permeabilidade do composto j ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
P_a	— Permeabilidade da água ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
P_s	— Permeabilidade do sal ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
R	— Coeficiente de rejeição (%)
R^*	— Constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_l	— Resistência da fase líquida ($\text{m}^2 \text{ s Pa mol}^{-1}$)
R_m	— Resistência da membrana ($\text{m}^2 \text{ s Pa mol}^{-1}$)
R_t	— Resistência total do processo ($\text{m}^2 \text{ s Pa mol}^{-1}$)
R_f	— Resistência ao fouling ($\text{m}^2 \text{ s Pa mol}^{-1}$)
R_p	— Resistência à polarização por concentração e a torta na superfície da membrana ($\text{m}^2 \text{ s Pa mol}^{-1}$)
Re	— Número de Reynolds (adimensional)

S	—	Salinidade da água (g de íons kg ⁻¹ de água)
S_i	—	Entropia do componente i (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Sc	—	Número de Schmidt (adimensional)
Sh	—	Número de Sherwood (adimensional)
t	—	Tempo (h)
T	—	Temperatura (K) ou (°C)
T_{ref}	—	Temperatura de referência (K)
u_c	—	Velocidade tangencial do canal (m s ⁻¹)
$v_{i,b}$	—	Volume molar do componente i na temperatura de ebulição (cm ³ mol ⁻¹)
$v_{i,c}$	—	Volume molar crítico do componente i (cm ³ mol ⁻¹)
v_i	—	Volume molar do componente i (m ³ mol ⁻¹)
V_t	—	Volume total de isooctano mais membrana (mL)
x_i	—	Fração molar do componente i
$x_{i,a}$	—	Fração molar do componente i na alimentação
$x_{i,a(m)}$	—	Fração molar do componente i na membrana do lado da alimentação
$x_{i,p}$	—	Fração molar do componente i no permeado
$x_{i,p(m)}$	—	Fração molar do componente i na membrana do lado do permeado
y_{exp}	—	Valor experimental
y_{pred}	—	Valor gerado pelo modelo
z_i	—	Relação entre a fração volumétrica e a fração molar do componente i

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1. OBJETIVOS	26
1.1.1. Objetivo Geral	26
1.1.2. Objetivos Específicos	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1. UTILIZAÇÃO DE ÁGUAS SALINAS PARA O CONSUMO HUMANO	28
2.1.1. Águas Salinas	30
2.1.2. Águas Salobras	33
2.1.3. Parâmetros de Qualidade de Água Destinada ao Abastecimento e Consumo Humano.....	34
2.2. DESSALINIZAÇÃO	36
2.3. PRÉ-TRATAMENTOS PARA PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO	41
2.3.1. Pré-tratamentos convencionais	41
2.3.2. Pré-tratamento Utilizando Processos de Separação por Membranas	44
2.4. PERVAPORAÇÃO	46
2.4.1. Fundamentos da Pervaporação	47
2.4.2. Transferência de Massa na Membrana: Teoria da Solução-Difusão.....	49
2.4.3. Parâmetros do Processo	55
2.4.4. Variáveis de Processo que Afetam a Pervaporação	56
2.4.5. Membranas Utilizadas na Dessalinização por Pervaporação.....	64
2.4.6. Dessalinização por Pervaporação Utilizando Membranas Híbridas de Sílica/PVA e Novas Alternativas para Obtenção de Sílica como Agente de Carga.....	67
2.5. SÍLICA DE CASCA DE ARROZ	69
2.6. MEMBRANA SÍLICA VERDE/PVA.....	71
2.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS	73
3. MATERIAL E MÉTODOS	75
3.1. MATERIAL.....	75
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	76
3.3. EXTRAÇÃO DA SÍLICA DA CASCA DE ARROZ.....	77
3.4. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA	78
3.4.1. Rendimento	78

3.4.2. Pureza	79
3.4.3. Morfologia, tamanho de partícula e área superficial	80
3.4.4. Área superficial	80
3.4.5. Análises térmicas e Espectroscopia de Infravermelho	80
3.5. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS SÍLICA VERDE/PVA	80
3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS	81
3.6.1. Morfologia	81
3.6.2. Espessura	81
3.6.3. Rugosidade	81
3.6.4. Espectroscopia de Infravermelho	82
3.6.5. Difração de Raios X	82
3.6.6. Análises Térmicas	82
3.6.7. Ângulo de Contato	82
3.6.8. Coeficiente de Difusão, Coeficiente de Sorção e Permeabilidade do NaCl na Membrana	83
3.6.9. Coeficiente de Difusão, Coeficiente de Sorção e Permeabilidade da Água na Membrana	84
3.7. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA PERVAPORAÇÃO	86
3.7.1. Unidade de Pervaporação	86
3.7.2. Parâmetros da Pervaporação Avaliados: Fluxo, Fator de Rejeição de Sal, Permeabilidade de Água e Energia de Ativação Aparente	87
3.8. PERVAPORAÇÃO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS AQUOSAS DE NaCl	88
3.9. DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR	89
3.10. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR	89
3.11. PRÉ-TRATAMENTOS PARA ÁGUA DO MAR	91
3.11.1. Coagulação/Floculação	92
3.11.2. Filtração Granular	93
3.11.3. Pré-Tratamento por Microfiltração	94
3.11.3. Comparação entre os pré-tratamentos	97
3.12. PERVAPORAÇÃO DA ÁGUA DO MAR	98
3.13. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA	98
3.13.1. Sólidos totais	98
3.13.2. Coliformes totais e <i>E. coli</i>	99
3.14. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	99

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARCIAIS.....	100
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ	100
4.1.1. Rendimento	100
4.1.2. Pureza	100
4.1.3. Morfologia, tamanho de partícula e área superficial	104
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS	105
4.2.1. Morfologia e Espessura.....	105
4.2.2. Análises de DRX	107
4.2.3. Análises de FTIR.....	109
4.2.4. Ângulo de Contato (AC)	110
4.2.5. Análises Termogravimétricas (TGA)	111
4.2.5. Microscopia de Força Atômica (MFA)	113
4.2.5. Coeficiente de Difusão, Coeficiente de sorção e Permeabilidade do NaCl e da Água na Membrana	114
4.3. PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS SINTÉTICAS	117
4.3.1. Efeito da Concentração de Sal na Corrente de Alimentação	117
4.3.2. Efeito da Concentração de Sílica Verde na Membrana.....	121
4.3.3. Efeito da Temperatura na Corrente de Alimentação	124
4.3.4. Efeito das Condições do Processo na Rejeição de Sal pelas Membranas ...	127
4.3.5. Comparação na Eficiência da Membrana PVA-Si 10% com Estudos Prévios de Dessalinização por Pervaporação Utilizando Membranas sílica/PVA	130
4.4. PRÉ-TRATAMENTOS PARA DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR.....	131
4.4.1. <i>Otimização da Coagulação</i>	132
4.4.2. Microfiltração	134
4.4.3. Comparação entre os pré-tratamentos.....	137
4.5. DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR POR PERVAPORAÇÃO	140
4.6. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA.....	146
5. CONCLUSÕES	150
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
REFERÊNCIAS.....	154

1. INTRODUÇÃO

A água potável é um componente indispensável para a vida humana. Com o aumento da população, seu consumo vem crescendo anualmente, aumentando a escassez de água doce disponível no planeta. Algumas das principais alternativas para aumentar seu abastecimento, nas próximas décadas, são o desenvolvimento e a melhoria de processos de dessalinização, que utilizam águas salinas e salobras, abundantes na Terra, para a obtenção de água doce.

A pervaporação é um processo de separação por membranas que vem se destacando na dessalinização de águas com alta salinidade, principalmente quando membranas híbridas são utilizadas. Essas membranas, também chamadas de membranas de matriz mista (MMMs), utilizam um agente de carga inorgânico disperso em uma matriz polimérica, para que características positivas de ambos os materiais sejam combinados e melhorem a eficiência do processo.

A sílica é uma das cargas inorgânicas mais comumente utilizada em processos de dessalinização por pervaporação. Para que a aplicação desse material em MMMs seja interessante do ponto de vista industrial, ela precisa ser viável econômica e ambientalmente. As sílicas tradicionalmente utilizadas nas membranas de pervaporação são sintéticas e geralmente formadas a partir de precursores com relativa periculosidade e que poluem o meio ambiente.

Pesquisas realizadas nos últimos anos vêm aplicando sílica extraída de fontes naturais (sílica verde) na fabricação de membranas utilizadas em processos de separação para a purificação de água, como a ultrafiltração e a destilação por membranas. Uma das principais formas para se produzir sílica verde é a partir da casca de arroz, um resíduo agroindustrial que, quando descartado de forma inadequada, pode causar danos ambientais. Assim, o emprego da sílica de casca de arroz para fabricação de membranas utilizadas em processos de separação é evita prejuízos ao meio ambiente e possui baixo custo (HUBADILLAH et al., 2018b, 2018a).

Além disso, sílicas sintéticas, empregadas na fabricação de membranas híbridas para pervaporação, geralmente utilizam precursores tóxicos e de relativa periculosidade (SIGMA-ALDRICH, 2018). Dessa forma, se faz relevante o estudo de fontes naturais de sílica no desenvolvimento de membranas de matriz mista, visando

a melhoria do desempenho da pervaporação, enquanto evita a utilização de produtos nocivos.

Assim, a casca de arroz torna-se uma excelente fonte inorgânica para a produção de MMMs, tanto por ser uma fonte natural, quanto por ser um resíduo agroindustrial que pode ser reaproveitado em processos com tecnologia avançada. Até o momento, o desenvolvimento de membranas híbridas, com sílica verde de casca de arroz, empregadas em processos de pervaporação, ainda não foi reportado. Nesse estudo, uma nova MMM de sílica verde/PVA foi desenvolvida a partir de sílica extraída da casca de arroz. Nas várias condições de extração estudadas, a amostra com maior teor de pureza foi caracterizada e utilizada para a fabricação da membrana híbrida com PVA em diferentes concentrações. As membranas híbridas também foram caracterizadas e sua eficiência na dessalinização por pervaporação foi comparada e discutida utilizando soluções salinas sintéticas. A membrana com maior eficiência foi utilizada na dessalinização de um fluido salino real, a água do mar, que também foi caracterizada e submetida a diferentes pré-tratamentos antes da pervaporação.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo da presente Tese é desenvolver membranas sílica verde/PVA utilizando sílica extraída de casca de arroz para dessalinização da água do mar por pervaporação.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Extrair sílica da casca de arroz em diferentes condições de processamento para obter sílica com alto grau de pureza;
- Desenvolver e caracterizar membranas híbridas de sílica verde/PVA fabricadas com diferentes concentrações de sílica de casca de arroz;
- Pervaporar soluções aquosas sintéticas de NaCl como corrente de alimentação, utilizando as membranas produzidas, e escolher a membrana com melhor

desempenho para utilizá-la em testes de dessalinização por pervaporação com água do mar;

➤Dentre os processos de i) coagulação, ii) filtração granular, iii) filtração granular + coagulação e iv) microfiltração, escolher o pré-tratamento mais adequado para a dessalinização da água do mar;

➤Utilizando a melhor membrana sílica verde/PVA obtida, comparar o desempenho da pervaporação da água do mar sem e com o pré-tratamento escolhido.

➤Avaliar a qualidade da água do mar dessalinizada obtida por pervaporação com a sílica verde/PVA e comparar os resultados com requisitos exigidos pela legislação brasileira.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. UTILIZAÇÃO DE ÁGUAS SALINAS PARA O CONSUMO HUMANO

A existência de vida no planeta depende essencialmente de água. Como única substância naturalmente presente nos três estados (gasoso, líquido e sólido), a água interliga geosfera, biosfera e atmosfera, favorecendo o desenvolvimento e a proliferação de milhares de espécies de seres vivos pelo mundo (KHEDUN et al., 2014). O ser humano, por exemplo, tem seu corpo composto por 70% de água, e precisa de uma ingestão diária de aproximadamente dois L dessa substância para regular e manter suas funções vitais (YASUI, 2014).

Embora a água esteja presente em uma área que corresponde a 70% da superfície terrestre, aproximadamente 97% desse montante é composto por água salgada, enquanto somente 0,5% é constituído por água doce acessível (HAN; RHEE; KANG, 2017). Essa limitada quantidade de recursos hídricos disponíveis é consumida pelo homem majoritariamente para agricultura (69%), o que inclui pecuária, irrigação e aquicultura, enquanto uma menor porção é empregada na indústria (19%) e o restante (12%) para fins domésticos. O Brasil segue a mesma tendência do restante do mundo, utilizando 60% da água captada para a agricultura, 25% para os municípios, principalmente para fins domésticos, e 15% para a indústria (FAO, 2017).

Nas últimas décadas, o ser humano vem aumentando sua demanda por água doce em cerca de 1% ao ano devido ao crescimento populacional e desenvolvimento socioeconômico, o que resultaria em um aumento de 30% no consumo de água de 2020 a 2050 (NATIONS, 2019). Só o Brasil, em 30 anos, aumentou sua captação de água de 35.10^6 em 1987 para 65.10^6 km³/ano em 2017 (FAO, 2017). Por outro lado, as mudanças climáticas e o aumento da contaminação dos recursos hídricos disponíveis estão reduzindo o suprimento de água existente e agravando sua escassez quali-quantitativa (JONES et al., 2019).

Atualmente, cerca de 2 bilhões de pessoas já vivem em estresse hídrico contínuo e dois terços da população mundial sofre pelo menos um mês com a falta de água potável ao longo de um ano (NATIONS, 2019). Com o aumento da demanda e da escassez quali-quantitativa, é esperado que o problema relacionado ao acesso à água doce cresça ainda mais nas próximas décadas, causando a

redução de sua disponibilidade até mesmo em regiões onde ela ainda é considerada abundante (SHANNON et al., 2008).

Dessa forma, para suprir a carência atual e futura, é preciso investir em atividades de conservação e desenvolver fontes alternativas para aumentar do suprimento de água, que pode ser realizado somente por meio do reúso ou por processos de dessalinização (MACEDONIO; TECHNOLOGY; CNR, 2017). As atividades de conservação e o aumento do reúso são indispensáveis para a sustentabilidade do planeta, mas vão proporcionar somente o aproveitamento da água acessível já existente. Por outro lado, a dessalinização pode aumentar o fornecimento de água, utilizando os recursos hídricos considerados atualmente não disponíveis para consumo. Dessa forma, como a maior parte da água do planeta é constituída por águas salinas, a dessalinização é a principal solução para aumentar o abastecimento de água a partir da água contida nos mares, oceanos, aquíferos e fontes hídricas com alta concentração de sais (MACEDONIO; TECHNOLOGY; CNR, 2017; SHANNON et al., 2008).

A dessalinização pode ser realizada por tecnologias que envolvem evaporação térmica ou processos de separação por membrana, e tem como objetivo remover o teor de sais dissolvidos na água salina até que sua concentração seja aceitável para o consumo humano, ou seja, que ela possa ser classificada como água doce (DARRE; TOOR, 2018; GUDE, 2017).

Para regulamentar a classificação quanto à salinidade dos corpos hídricos no Brasil, a Resolução N° 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) elaborou as seguintes definições:

- I – águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5‰;
- II – águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5‰ e inferior a 30‰;
- III – águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30‰;

Internacionalmente os mesmos critérios são seguidos para a classificação das águas quanto ao teor de sais, e o parâmetro salinidade (S^*) foi criado para esse fim, descrevendo, de maneira geral, a quantidade total de sais por quilograma (kg) de água de acordo com a seguinte expressão (LIBES, 2009):

$$S(\%) = \frac{\text{g de íons inorgânicos dissolvidos}}{1 \text{ kg de água}} \quad (1)$$

O processo de dessalinização busca, então, fontes de águas classificadas como salinas e salobras, presentes de forma abundante no planeta, para reduzir seu teor de sais em menos de 0,5‰ e fornecer água doce com características adequadas para o consumo e utilização pelo homem.

Para a obtenção de água para abastecimento por processos de dessalinização, é de extrema importância que se conheçam os principais componentes das águas salinas e salobras, para que a maior parte das impurezas sejam eliminadas por pré-tratamentos adequados antes do processo de dessalinização.

2.1.1. Águas Salinas

As águas salinas constituem a maior parte da água presente no planeta e se encontram majoritariamente nos mares e oceanos, que apresentam salinidade média de 35‰. De fato, aproximadamente 99% das águas dos oceanos contêm salinidade entre 33‰ e 37‰, e 50% desse montante possui salinidade entre 34,5‰ e 34,6‰ (GROSS, 1987). A salinidade desses corpos hídricos diminui com a precipitação das chuvas e o escoamento de rios, e aumenta o processo de evaporação. Em locais áridos como o mar mediterrâneo, por exemplo, onde a evaporação é mais intensa do que a precipitação, a salinidade é elevada e alcança valores superiores a 39‰ (CLARKE, 2019).

Não só a quantidade de sais, mas a composição total da água do mar afeta significativamente o processo de dessalinização. Libes (2009) divide a composição das substâncias presentes nas águas dos mares e oceanos em três fases: solutos, sólidos e coloides (Tabela 1). Os solutos são divididos em elementos maiores ou principais, elementos menores ou secundários, elementos traços, matéria orgânica dissolvida e gases moleculares. Os elementos principais (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+) determinam a salinidade e são os que precisam ser removidos para a produção de água para abastecimento no processo de dessalinização. Eles correspondem a mais de 99% da quantidade total de sais contidos nas águas salinas, dos quais Cl^- e Na^+ constituem, sozinhos, 86%. Exceto por pequenas variações que podem ocorrer no teor de cálcio por processos biológicos, os elementos maiores também são chamados de íons conservativos porque mantêm a razão entre suas concentrações constante em mar aberto. Isso ocorre pelos

processos associados ao movimento da água como transporte por corrente, mistura por turbulência, evaporação e chuva (TIMOFEEFF et al., 2006).

TABELA 1 – COMPOSTOS PRESENTES NA ÁGUA DO MAR.

Fase	Categoria	Concentração	Exemplos
Solutos	Elementos Principais	>50 mM 10 a 50 mM	Cl ⁻ , Na ⁺ SO ₄ ²⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ e K ⁺
	Elementos Secundários	0,1 a 10 mM 0,1 a 100 µM	C*, B ⁻ , B** Si, Sr ²⁺ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , Li ⁺ , Ar(g), PO ₄ ³⁻ , Rb ⁺ , I ⁻ , Ba ²⁺
	Elementos traços	1 a 100 nM	V, As, U, H ⁺ , Ni, Kr(g), Zn, Cr, Cu, He(g), Se, Sb, Al
		<1 nM	Ti, Be ²⁺ , Mn, Fe, Co, Ga, Ge, Y, Zr, Cd, Hg, Au
	Matéria orgânica dissolvida	ng/L até mg/L	Açúcares, amino ácidos, lipídeos, compostos organometálicos, materiais húmicos
	Gases moleculares		N ₂ , O ₂ , Ar, CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂ O, Freon
	Matéria Orgânica particulada	ng/L até mg/L	Biomassa de plancton, partículas fecais
Sólidos			
	Matéria Inorgânica particulada	ng/L até mg/L	Poeira atmosférica, minerais argilosos
Coloides	Coloides Orgânicos e Inorgânicos		oxihidróxidos de ferro, derivados do ácido húmico

Adaptado de Libes (2009). C* - Carbono inorgânico como HCO₃⁻ e CO₃²⁻; B** - Boro inorgânico como B(OH)₃ e B(OH)₄⁻; nM – nanomolar; µM – micromolar; ng – nanograma.

Os demais componentes como carbono orgânico dissolvido, coloides e materiais particulados, embora não sejam os componentes alvo do processo de dessalinização, também precisam ser removidos, tanto em pré-tratamentos para melhorar a eficiência do processo de dessalinização, quanto para que se obtenha água em padrões aceitáveis para o consumo humano (LIBES, 2009; PILSON; ISLAND, 2013).

O carbono orgânico dissolvido é a maior fonte de carbono orgânico dos mares e oceanos e tem papel fundamental na bioquímica marinha de uma grande variedade de elementos (GUO; SANTACHI, 1997). A matéria orgânica natural dissolvida nessas águas como polissacarídeos, proteínas, aminoácidos e substâncias húmicas pode ser produzida por plantas e outros organismos vivos, ou introduzida naturalmente por transporte atmosférico, fluvial e terrestre. Fontes antropogênicas também podem compor a fração orgânica dessas águas, como poluentes farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e substâncias sintéticas (REPETA, 2015), conhecidos como micropoluentes ou “poluentes emergentes”.

De maneira genérica, os coloides apresentam tamanho submicrométrico que fica no limite entre material particulado (>1000 nm) e dissolvido (<2 nm), e os coloides pequenos de tamanho entre 5 e 200 nm são as partículas mais abundantes dos mares (WELLS; GOLDBERG, 1993). Similarmente aos componentes dissolvidos, coloides não sedimentam e sofrem movimento browniano, e podem formar aglomerados, agregados e coágulos devido às cargas presentes em sua superfície. Porém, segundo a teoria DLVO (Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek) os coloides geralmente ficam estabilizados na água devido ao equilíbrio entre as forças de atração de van der Waals e hidrofóbicas, e forças de repulsão eletrostáticas e de hidratação (RODRIGUES, 2010). Essas substâncias podem ser de origem inorgânica (oxihidroxidos de ferro), mas são majoritariamente derivadas do material orgânico, como o ácido húmico (WELLS; GOLDBERG, 1994).

A matéria particulada presente nas águas de mares e oceanos compreende partículas com *cut-off* de $0,45\ \mu\text{m}$ que se dividem em materiais abióticos ou bióticos. Minerais como argila e compostos metálicos hidratados insolúveis e microplásticos fazem parte dos materiais abióticos, enquanto organismos vivos, detritos, fragmentos de animais, conchas e agregados de zooplâncton fazem parte dos materiais bióticos (KRESS, 2019a).

Um elevado conteúdo desses componentes pode acarretar na propensão à incrustação e danificação dos equipamentos utilizados nos processos de dessalinização e, por isso, precisam ser eliminados ou reduzidos em pré-tratamentos (KRESS, 2019b).

2.1.2. Águas Salobras

As águas salobras, que apresentam salinidade intermediária entre águas salinas e águas doces, são encontradas em uma grande variedade de regiões como:

- Mares epicontinentais, estuários, deltas e lagoas abertas que sofrem mudanças contínuas no fluxo de água salgada do mar para o continente;
- Águas salobras de lagoas fechadas e lagos que recebem fluxo descontínuo de água salgada por meio de marés, tempestades ou afluência subterrânea;
- Lagos continentais que aumentam sua salinidade devido à evaporação;
- Águas salinas subterrâneas.

A maioria desses ambientes apresenta alterações intensas em suas características físico-químicas geradas por variações nos fatores hidrodinâmicos como tempestades, nível do mar, correntes, marés, composição dos rios afluentes e clima. Além disso, a contaminação antropogênica devido à agricultura, drenagem urbana ou efluentes líquidos também pode modificar a composição desses recursos hídricos (FRENZEL; BOOMER, 2005; GOMES et al., 2019).

Águas salobras pertencentes a regiões próximas ao mar possuem características muito diferentes das águas salobras continentais. A composição das águas de estuários, deltas e áreas próximas a costa pode ser descrita geralmente como uma diluição simples da água do mar em água doce. Por outro lado, águas salobras continentais possuem composição fortemente influenciada pelo solo, rochas e fenômenos climáticos da região em que se encontram (BRIGHT; COHEN; STARRATT, 2018). Essas diferenças também ocorrem entre águas salobras subterrâneas costeiras, influenciadas pelas águas marítimas que se infiltram no aquífero, e águas salobras subterrâneas continentais em que a concentração evaporativa e a dissolução das rochas determinam sua composição (GUSEVA et al., 2018).

O Nordeste brasileiro, por exemplo, que possui temporadas severas de seca, possui mais de 60% de sua área composta por rochas cristalinas (granitos,

gnaisse, xistos e migmatitos altamente fraturados) que elevam o nível de salinidade das águas subterrâneas da região (SILVA et al., 2004). Por serem muitos solúveis, sais de cloro presentes nessas rochas, mesmo em pequenas quantidades, são dissolvidos nas águas subterrâneas ao longo de milhares de anos, o que as tornam predominantemente cloretadas de sódio e magnésio, dando origem as águas salobras e salinas subterrâneas da região (CARY et al., 2015; SILVA JR; GHEYI; MEDEIROS, 1999).

Em pesquisa realizada em águas de subsolo cristalino no Nordeste brasileiro, Silva Jr et al. (1999) avaliaram a composição salina de 19 regiões distribuídas entre o Rio Grande do Norte, a Paraíba e o Ceará. Em seu trabalho, foi observada uma ampla variação no teor dos principais íons salinos encontrados (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , HC_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+) até mesmo em regiões próximas, devido à diferença da composição cristalina do solo, mas, de modo geral, com predominância na concentração mássica de íons de cloreto e sódio, com a salinidade total das águas variando entre 0,4‰ e 1,6‰.

Para o aproveitamento dessas águas pela população da região, principalmente nas áreas mais secas, o estudo e desenvolvimento de processos de dessalinização é de extrema importância. O projeto Água Doce do Ministério do Meio Ambiente (MMA), lançado em 2004, visa a obtenção de água para o consumo humano a partir da dessalinização, por osmose inversa, de águas salobras e salinas no semiárido brasileiro. Das 3.145 comunidades que precisariam de sistemas de dessalinização, o projeto visa atender 1.357 comunidades e, até o momento, 48 sistemas estão em fase de implantação (MMA, 2019).

Esse projeto, assim como os demais que utilizam sistemas de dessalinização, precisa garantir que a água produzida ao final do processo esteja dentro dos parâmetros mínimos de qualidade para consumo e utilização pelo homem.

2.1.3. Parâmetros de Qualidade de Água Destinada ao Abastecimento e Consumo Humano

Para que a água obtida pelo processo de dessalinização de águas salinas e salobras possa ser destinada ao abastecimento, ela precisa atender a RDC nº 316, de 17 de outubro de 2019 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA,

2019a), que estabelece os requisitos técnicos da água do mar dessalinizada, para que atenda aos requisitos de potabilidade e possa ser envasada (Tabela 2).

TABELA 2 - PARÂMETROS DE ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO APÓS DESSALINIZAÇÃO, RDC Nº 316 DE 2019 (ANVISA, 2019a).

Parâmetro	Padrão
Boro	Máx. 2,4 mg/L
Manganês	Máx. 0,4 mg/L
Cálcio	Máx. 250 mg/L de cálcio
Magnésio	Máx. 65 mg/L
Potássio	Máx. 500 mg/L
Sódio	Máx. 600 mg/L
Sais	Mín. 30 mg/L

Quando as águas salinas ou salobras são tratadas pelo processo de dessalinização, a quantidade de sais se reduz a níveis considerados abaixo do adequado para o consumo humano e, por isso, devem ser adicionados sais em um processo chamado remineralização. Ainda segundo a RDC Nº 316 de 2019, os sais que podem ser adicionados no processo de remineralização, para que se atenda o mínimo de 30 mg/L da quantidade total de sais exigida são: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio, bicarbonato de potássio, bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, carbonato de potássio, carbonato de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, cloreto de potássio, cloreto de sódio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, sulfato de potássio, sulfato de sódio, citrato de cálcio, citrato de magnésio, citrato de potássio e citrato de sódio.

A remineralização se faz necessária, principalmente porque a água do mar dessalinizada apresenta baixas concentrações de cálcio, fazendo com que a solução perca sua capacidade tampão e se torne extremamente corrosiva para tubulações e outras estruturas. Além disso, a preocupação com a deficiência de minerais, como cálcio e magnésio, em pessoas que consomem água dessalinizada é outro fator que torna importante a remineralização (LIANG et al., 2013).

Adicionalmente, para que a água possa ser consumida, ela também precisa seguir os padrões de potabilidade definidos na Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde. Alguns deles estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3 – ALGUNS DOS PARÂMETROS DE POTABILIDADE DE ÁGUA, ADAPTADO DA PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5 DE 2017 (MINISTÉRIO DA SAÚDE).

Parâmetro	Padrão
<i>Escherichia coli</i>	Ausência em 100 mL
Coliformes totais	Ausência em 100 mL
Turbidez	Máx. 0,5 uT
pH	De 6 a 9
Cloreto	Máx. 250 mg/L
Ferro	Máx. 0,3 mg/L
Sólidos dissolvidos totais	Máx. 1000 mg/L
Sulfato	Máx. 250 mg/L
Zinco	Máx. 5 mg/L

Dessa forma, a água obtida no processo de dessalinização a partir de águas salobras e salinas precisa atender à parâmetros de qualidade como esses, e ainda apresentar salinidade inferior a 0,5‰. Muitas técnicas de dessalinização já são utilizadas e muitas outras estão sendo desenvolvidas em conjunto com diferentes pré-tratamentos para buscar, cada vez mais, produzir água dentro dos parâmetros de potabilidade, com alta produtividade e baixo custo de processo.

2.2. DESSALINIZAÇÃO

Atualmente, a dessalinização é uma das únicas alternativas para produção de água potável em regiões e países de clima árido e com escassez de recursos hídricos. Esse processo é visto como uma das melhores opções até o momento para o aumento da demanda de água no mundo para os próximos anos, como mencionado anteriormente (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

Existe uma grande variedade de tecnologias e processos utilizados para dessalinização que são divididos em duas classes principais: a primeira, constituída pelos processos de separação por membranas (PSM) e que incluem a osmose inversa, a pervaporação e a destilação com membranas; e a segunda, que abrange as tecnologias térmicas como a evaporação flash, destilação contínua, compressão de vapor e humidificação-desumidificação (DARRE; TOOR, 2018; GIWA et al., 2016).

A escolha da melhor tecnologia para dessalinização depende da consideração de diferentes aspectos, como o custo de produção, eficiência da utilização da água, impactos ambientais, pureza da água, consumo de energia e confiabilidade da tecnologia (WANG et al., 2019). Os processos térmicos são considerados de alto custo por exigir muita energia para mudança de fase da água (WANG et al., 2016). Por outro lado, os processos de separação por membranas (PSM) têm avançado em seu desenvolvimento tecnológico e são considerados os mais promissores e práticos pela eficiência energética da dessalinização. Algumas das suas vantagens são o pequeno espaço requerido pela capacidade de compactação dos equipamentos, simplicidade operacional, fácil automação e baixo custo energético se comparados aos processos térmicos (QASIM et al., 2019). Os principais PSM utilizados na dessalinização, juntamente com suas vantagens, desvantagens e características de processo, estão resumidos nas Tabelas **Tabela 4** e **Tabela 5**.

Dentro dos processos de separação por membranas, a osmose inversa é o mais utilizado atualmente em plantas industriais de dessalinização ao redor do mundo. Nesse processo, a água presente na solução salina passa através de uma membrana semipermeável com uma pressão que deve ser maior do que a pressão osmótica da solução de alimentação. Assim, a osmose inversa precisa criar um gradiente osmótico alto através da membrana para obter um fluxo razoável, exigindo alto gradiente de pressão. Dessa forma, a dessalinização de soluções com alta concentração de sais exige uma quantidade grande de energia devido ao aumento da pressão osmótica. Nessas condições, a membrana de osmose inversa apresenta alto teor de incrustação e entupimento de poros, fenômeno chamado de *fouling*, e, por isso, atinge um fator de recuperação de água somente entre 25% e 45% a partir de águas salinas (CHARCOSSET, 2009; EL-GENDI et al., 2017; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; MEHTA; LOEB, 1979; SIM et al., 2018).

Nos últimos anos, outros processos de separação por membranas como a destilação com membranas (DM) e a pervaporação (PV) têm sido estudados na dessalinização de soluções com alta salinidade. Isso tem ocorrido porque essas tecnologias não requerem o uso de altas pressões, processos conhecidos por serem mais resistentes à incrustação orgânica (LEE et al., 2010). A destilação com membranas faz uso do gradiente de temperatura, sendo o termo destilação incorporado ao termo membrana, pela similaridade com o processo tradicional e por

ambos possuem como base para a separação no equilíbrio líquido-vapor. A diferença de temperatura através da membrana hidrofóbica porosa resulta em um diferencial de pressão de vapor, o que leva a transferência do vapor produzido através da membrana (EL-BOURAWI et al., 2006).

TABELA 4 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS UTILIZADOS PARA PERVAPORAÇÃO E SUAS CARACTERÍSTICAS.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Osmose Inversa	- Alta produtividade.	<ul style="list-style-type: none"> - Utilização de altas pressões; - Taxa de recuperação baixa em soluções com alta salinidade; - Alimentação com máximo de sólidos dissolvidos de 75 mg/L; - Alto <i>fouling</i>; - Intensa influência da polarização por concentração.
Destilação por Membranas	<ul style="list-style-type: none"> - Não há pressão aplicada; - Alta capacidade de rejeição de sal; - Efeito mínimo no desempenho devido a concentração de sal. 	<ul style="list-style-type: none"> - Realização de estudos voltados para a escala piloto; - Falta de membranas e módulos projetados especificamente para o processo; - O <i>fouling</i> das membranas hidrofóbicas é um problema quando ela está intumescida;
Pervaporação	<ul style="list-style-type: none"> - Ausência de pressões aplicadas; - Alta capacidade de rejeição; - Baixas temperaturas de operação; - Não há necessidade de pré-tratamentos rigorosos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo fluxo; - Desempenho depende do material da membrana; - Estudos voltados para a escala piloto.

Fontes: (HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006; KAMINSKI; MARSZALEK; TOMCZAK, 2018; KRESS, 2019a; QASIM et al., 2019; SELIM et al., 2019; SUBRAMANI; JACANGELO, 2015)

TABELA 5 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS UTILIZADOS PARA PERVAPORAÇÃO E SUAS CARACTERÍSTICAS.

Processo	Fluxo (kg m ⁻² h ⁻¹)	R* (%)
Osmose Inversa	2-60	94,0 - 99,90
Destilação com Membranas (DM)	2-30	99 - 99,99
Pervaporação (PV)	0,05-60	99 - 99,99

*Coeficiente de rejeição de sal.

Fontes:(EL-GENDI et al., 2017; HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006; KAMINSKI; MARSZALEK; TOMCZAK, 2018; KRESS, 2019a; QASIM et al., 2019; SELIM et al., 2019; SUBRAMANI; JACANGELO, 2015)

Entre DM e PV, a pervaporação tem se destacado por apresentar algumas vantagens em relação à destilação por membranas como: alto fator de rejeição de sais monovalentes; o fator de separação geralmente se mantém constante ao longo do tempo; reduzida passagem de materiais orgânicos presentes na água, o que torna a água mais pura para o consumo; e características *antifouling* mais eficientes. Enquanto na DM os sais se precipitam na superfície das membranas e facilmente bloqueiam os poros, o que reduz o fluxo, na PV as membranas hidrofílicas densas são mais resistentes a adsorção dos componentes da solução de alimentação. Além disso, com o prolongado uso, fluxo e o fator de rejeição tendem a diminuir na DM, fatores que ainda limitam sua aplicação industrial em relação à PV (LI et al., 2017a; WANG et al., 2016). Dessa forma, a pervaporação torna-se uma técnica extremamente atrativa de pesquisada, principalmente para dessalinização de soluções com alta concentração de sais, encontradas na maior parte do mundo. Esse processo foi escolhido como tema desse trabalho e será melhor discutido no Item 2.4.

Seja a pervaporação ou outro processo de separação por membranas utilizado para a dessalinização de fluidos reais, diferentes pré-tratamentos podem ser utilizados para remover a maior parte das sujidades contidas nesses corpos hídricos e melhorar a eficiência do processo. Porém, a pervaporação não apresenta necessidade de pré-tratamentos tão extensivos como a destilação por membranas e a osmose inversa, que geralmente apresentam alto *fouling* (KOŠUTIĆ; KAŠTELAN-KUNST; KUNST, 2000; WANG et al., 2016; XIE et al., 2018).

2.3. PRÉ-TRATAMENTOS PARA PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO

Como visto nos *Itens 2.1.1. e 2.1.2.*, a água dos mares e oceanos e até mesmo as águas salobras não são uma simples mistura de água e sais. Elas contêm uma grande carga de outros compostos como coloides e material particulado que se acumulam nas membranas durante o processo de dessalinização, causando incrustações, que podem ser originadas por depósitos de minerais, coloides, rejeitos sólidos, partículas, materiais orgânicos e inorgânicos e desenvolvimento de biofilmes devido ao crescimento e acúmulo de microrganismos (VOUTCHKOV, 2010a).

A formação de depósitos tem efeito direto na eficiência do processo de dessalinização, porque reduz o fluxo de produção e diminui a qualidade da água obtida. Dessa forma, se faz necessário o uso de pré-tratamentos para a remoção desses materiais, o que também aumenta a vida útil da membrana, já que a quantidade de substâncias depositadas em sua superfície e agentes contaminantes é reduzida. O pré-tratamento, então, aumenta a sustentabilidade do investimento do processo de dessalinização (QASIM et al., 2019).

A escolha desse sistema está diretamente relacionada à composição da água de alimentação, tipos de contaminantes e fatores de processo como custo e eficiência. Um pré-tratamento adequado supre as condições estáveis e aceitáveis para a corrente de alimentação do processo de dessalinização, além de contribuir para a definição da eficiência do processo como um todo. Pode-se separar os pré-tratamentos de águas salinas em duas categorias principais: tratamentos convencionais e processos de separação por membranas (BADRUZZAMAN et al., 2019).

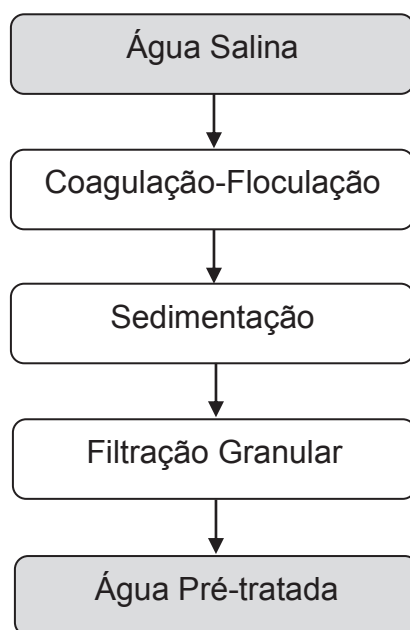
2.3.1. Pré-tratamentos convencionais

Dentro dos pré-tratamentos convencionais, alguns dos mais comuns são os processos de coagulação-floculação, sedimentação e a filtração granular (OLIVEIRA; SCHNEIDER, 2019). O pré-tratamento para a dessalinização pode ser realizado sequencialmente como mostra a Figura 1.

A coagulação tem sido utilizada antes da sedimentação e da filtração granular, pois auxilia na remoção de coloides, matérias orgânicas e materiais particulados, e seu uso se faz necessário quando a água contém altas cargas de

matéria orgânica natural (BADRUZZAMAN et al., 2019; JEONG et al., 2014). A coagulação pode ser elétrica, na qual eletrodos são introduzidos na água, ou química, em que são adicionados reagentes para que o processo ocorra. O tipo de coagulação mais comumente utilizado é a química, na qual os principais compostos adicionados em águas salinas são a base de ferro e alumínio. Os sais de ferro são preferíveis para a dessalinização da água do mar pela baixa solubilidade do seu resultante hidróxido de ferro em uma ampla faixa de pH. Diferentemente, os hidróxidos de alumínio e polialumínio são mais solúveis e contribuem de forma mais intensa para a incrustação mineral da membrana durante a dessalinização (LOGANATHAN; SATHTHASIVAM; SARP, 2018).

FIGURA 1 – POSSÍVEIS ETAPAS DO PRÉ-TRATAMENTO CONVENCIONAL UTILIZADAS EM PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO



FONTE: O AUTOR (2019).

O mecanismo envolvido no processo de coagulação é a desestabilização elétrica de partículas. Os coagulantes são utilizados em determinada dosagem e valor de pH para que se precipitem em forma de hidróxidos. Essa precipitação produz novas partículas carregadas que podem incorporar as moléculas de água em flocos e adsorver os colóides ou precipitar aqueles que possuem cargas opostas. Esse processo resulta em rápida agregação e suspensão das pequenas partículas formando precipitados/agregados (coágulos), e precisa ser em elevados gradientes de velocidade. Posteriormente, ocorre a floculação, na qual uma agitação lenta é

realizada para que se formem agregados maiores (flocos) que possam ser removidas posteriormente por sedimentação ou filtração (EDZWALD; HAARHOFF, 2011; JIANG; LI; LADEWIG, 2017). Outro mecanismo que ocorre durante esse processo é o chamado *sweep aggregation* ou *sweep flocculation*, em que os íons de hidrólise formam estruturas tridimensionais que também são carregadas e se constituem de massas esponjosas e sítios ativos que interagem com outras partículas suspensas. Durante o processo de sedimentação, esse material, então, faz uma “varredura” e arrasta as partículas em suspensão, contribuindo para a separação sólido-líquido.

É importante salientar que a quantidade de coagulante necessário varia de acordo com as características da água afluyente e depende diretamente do pH da água, que por sua vez depende também de sua temperatura. Para águas quentes (20-30 °C), por exemplo, a coagulação é recomendada com pH entre 7,0 e 7,5 quando o cloreto de ferro III é utilizado (EDZWALD; HAARHOFF, 2011). Além disso, a quantidade de agente coagulante adicionada deve ser limitada e otimizada, já que sua superdosagem pode causar *fouling* na membrana de dessalinização (LOGANATHAN; SATHTHASIVAM; SARP, 2018). Em pesquisas para pré-tratamento da água do mar utilizando diferentes concentrações de coagulante e valores de pH, Jeong et al. (2014) observaram uma redução de mais de 75% nos níveis de carbono orgânico dissolvido na água adicionando quantidades de FeCl_3 a partir de 0,5 ppm, com influência positiva do pH, entre 5 e 9, na redução da matéria orgânica.

Além de ser importante como etapa única de pré-tratamento, o uso da coagulação também pode aumentar a eficiência da filtração granular. Sem a coagulação, a filtração granular remove somente partículas maiores do que 50 μm , enquanto com uma etapa de coagulação prévia é possível remover partículas tão pequenas quanto 0,2 μm (VOUTCHKOV, 2010b). Por outro lado, a utilização do processo de coagulação como pré-tratamento possui algumas desvantagens, como o consumo de aditivos e a geração de resíduos contaminantes.

Após o processo de coagulação-floculação, o processo de sedimentação geralmente é utilizado como etapa de separação sólido-líquido. Nessa etapa, nenhuma movimentação sobre o fluido é realizada por um determinado tempo para que os agregados/flocos formados nas etapas anteriores sedimentem, reduzindo a turbidez da água. A sedimentação eventualmente pode ser empregada como pré-

tratamento primário de águas que apresentem turbidez média maior do que 30 NTU (BADRUZZAMAN et al., 2019).

Geralmente após a sedimentação, a água sobrenadante do processo é submetida a uma filtração com meios granulares, sendo este pré-tratamento mais comum em plantas de dessalinização utilizado para remover sólidos suspensos, microrganismos e outros contaminantes (JIANG; LI; LADEWIG, 2017). Filtros de um estágio e dois meios, com areia e antracito, geralmente são os mais utilizados. O tamanho do filtro, formato e profundidade são parâmetros importantes para o desempenho da filtração, com camadas que geralmente variam entre 70 cm e pouco mais de 1 m de profundidade. O fluxo da água dentro desses filtros pode ser movido por gravidade ou pressão, sendo os filtros por gravidade recomendados para todos os tipos de plantas de dessalinização devido ao seu baixo custo (BADRUZZAMAN et al., 2019; CHINU et al., 2010; VOUTCHKOV, 2010b).

Oliveira e Schneider (2019) utilizaram a filtração lenta com areia para combinar filtração e biodegradação em água do mar como pré-tratamento do processo de dessalinização por osmose inversa. Os autores observaram uma redução na quantidade de proteínas (>60%), carboidratos (>75%) e turbidez (>50%), melhorando as condições de controle da alimentação da etapa de dessalinização com diminuição do *fouling* e *biofouling* formado durante o processo.

Quando somente processos tradicionais de pré-tratamento são aplicados, a filtração granular geralmente é a última etapa antes do processo de dessalinização. Por outro lado, se no pré-tratamento os processos tradicionais forem combinados aos processos de separação por membranas, estes são realizados após à filtração granular.

2.3.2. Pré-tratamento Utilizando Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido muito utilizados nas últimas décadas para o pré-tratamento de águas salinas, principalmente a Microfiltração (MF) e a Ultrafiltração (UF), que são capazes de remover materiais particulados, orgânicos e coloides, enquanto apresentam fluxo relativamente alto (VOUTCHKOV, 2010a).

Membranas de MF apresentam poros entre 0,1 μm e 5 μm , enquanto as de UF possuem poros entre 0,01 μm e 0,1 μm . Dessa forma, a MF retém partículas

suspensas, como células de sangue, enquanto a ultrafiltração consegue reter partículas menores como moléculas de albumina e pepsina (JAMALY et al., 2014).

Nos pré-tratamentos para a dessalinização utilizando membranas, a água obtida ao fim do processo apresenta melhor qualidade em relação aos tratamentos convencionais (ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019). Os processos de separação por membranas são mais eficientes na remoção de partículas do que os filtros granulares e, quando utilizados, geralmente uma menor quantidade de aditivos químicos é requerida na etapa de coagulação. Além disso, diferente da coagulação, os PSM são menos propensos às alterações causadas por mudanças sazonais na temperatura das águas como pH, turbidez, cor, contaminação por patógenos, tamanho e tipo de partículas, porque seu principal mecanismo é uma remoção mecânica de partículas através dos poros finos (VOUTCHKOV, 2010b).

Em estudo realizado por 15 anos em uma planta de dessalinização, Ebrahim et al. (2001) observaram a eficiência do pré-tratamento de água comparando a MF e o método convencional por filtração granular. Nesse trabalho, os pesquisadores observaram que a microfiltração obteve melhor qualidade do permeado em relação à demanda biológica de oxigênio e foi mais eficiente no controle do *fouling* na membrana de dessalinização do que o pré-tratamento convencional.

Entretanto, os PSM utilizados como pré-tratamentos para dessalinização também podem ser melhorados quando realizados em conjunto com os métodos convencionais. Chinu et al. (2010) observaram que, utilizando os pré-tratamentos de coagulação, filtração granular e MF em linha, ocorreu uma redução do fluxo de apenas 22% no processo de microfiltração, se comparado à MF sem tratamento prévio em que a redução foi do fluxo foi de 45%.

Comparando os pré-tratamentos utilizando micro e ultrafiltração, apesar de reter partículas de tamanhos menores, a UF tem algumas desvantagens como menor fluxo, maior custo e alto teor de *biofouling* em relação à MF. Comparando MF e UF como pré-tratamento de água do mar para dessalinização, Yang e Kim (2009) observaram que a microfiltração foi mais efetiva pelo maior fluxo do permeado e alta remoção da turbidez utilizando um tratamento prévio com coagulação. Dessa forma, para esse tipo de aplicação, a MF tem mostrado resultados mais expressivos do que a UF.

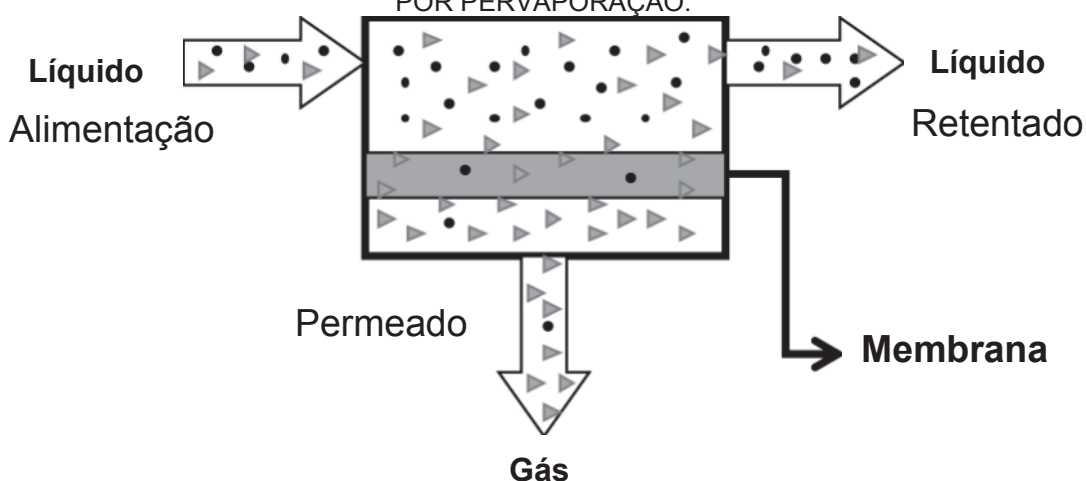
Uma interessante alternativa, então, para melhorar o pré-tratamento da dessalinização seria utilizar tratamentos convencionais prévios em conjunto com um

processo de separação por membranas, como a Microfiltração, para que a água siga para a etapa dessalinização por pervaporação.

2.4. PERVAPORAÇÃO

A pervaporação é um PSM utilizado para a separação de componentes de uma mistura que se encontra na fase líquida. As moléculas são separadas de acordo com sua composição química e tamanho geralmente por meio de membranas poliméricas densas que funcionam como barreira semipermeável com propriedades físicas e químicas apropriadas. Nesse processo, uma corrente de alimentação entra em contato com um lado da membrana, e os componentes que conseguem permeá-la são dessorvidos na forma de vapor condensado do outro lado (Figura 2). O líquido rejeitado pela membrana é chamado de corrente do retentado ou concentrado, que pode voltar à alimentação por meio de recirculação (BAKER, 2004; BOWEN; NOBLE; FALCONER, 2004; HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006; NAGAI, 2010). Dessa forma, as membranas atuam na interface entre duas fases adjacentes agindo de forma seletiva para regular o transporte de substâncias, aumentando a concentração de alguns componentes na corrente do retentado e de outros na corrente do permeado (SABLANI, 2007).

FIGURA 2– ESQUEMA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA NA FASE LÍQUIDA POR PERVAPORAÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE HABERT, BORGES E NOBREGA (2006).

Esse processo, quando realizado com membranas densas, é único porque combina transferência de massa através de uma membrana não porosa, com

mudança de fase dos componentes do permeado de líquido para vapor (LIPNIZKI; FIELD, 2002).

Duas grandes áreas da pervaporação se destacam de acordo com a membrana utilizada: hidrofílica e hidrofóbica. A pervaporação hidrofóbica tem por objetivo recuperar compostos orgânicos como os aromas, enquanto na pervaporação hidrofílica, a intenção do processo é principalmente a recuperação de água, como é o caso desidratação de solventes (NAGAI, 2010).

A pervaporação hidrofílica também vem se destacado nas últimas décadas em estudos de dessalinização, porque tem atraído interesse crescente e mostrado grande potencial para a produção de água potável com eficiência, principalmente pelo alto fator de rejeição de sal e capacidade de processar água com alta salinidade, como a água do mar. Na dessalinização por pervaporação, a solução de alimentação salina entra em contato com um lado da membrana, enquanto a água é removida do outro lado em forma de vapor e, então, é condensada. (WANG et al., 2016).

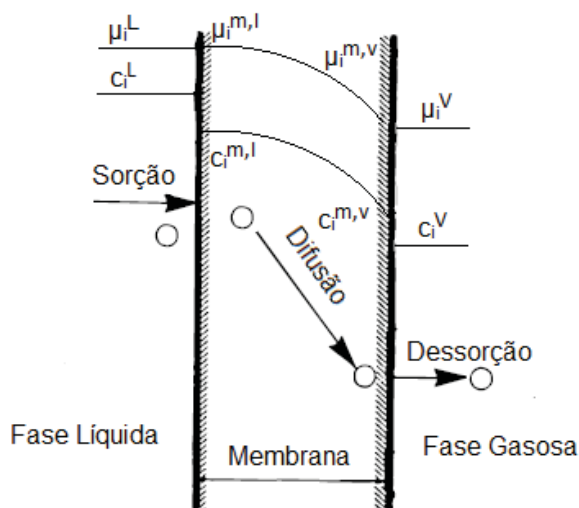
A água coletada durante a dessalinização por pervaporação é praticamente livre de impurezas. Isso ocorre porque, de modo geral, dentre os componentes presentes na corrente de alimentação, os compostos não voláteis, como os sais, não conseguem se desorver na corrente do permeado, enquanto, os voláteis orgânicos geralmente não possuem afinidade com as membranas hidrofílicas e não são sorvidos na matriz polimérica (BASILE, 2015). Além disso, as membranas utilizadas nesse processo possuem volumes livres para a passagem de componentes que se encontram na faixa de 0,25 nm de diâmetro, fazendo com que, de modo geral, somente a água (0,14 nm) permeie a membrana. (FRANKS, 2000; XIE et al., 2014). Dessa forma, os demais materiais contidos nas águas salinas e salobras ficam retidos, incluindo os componentes nanométricos que podem permanecer na água após a utilização pré-tratamentos, como bactérias (> 900 nm), vírus (> 50 nm) e íons monovalentes solvatados (>0,30 nm) (FARNSWORTH et al., 2006; JARDÓN-VALADEZ; COSTAS, 2004)

2.4.1. Fundamentos da Pervaporação

O conceito da pervaporação é baseado na interação molecular entre os componentes da alimentação e a membrana (NAGAI, 2010). A força motriz do

processo é a diferença de potencial químico entre o lado da alimentação e o lado do permeado (LIPNIZKI; FIELD, 2002).

FIGURA 3 – ETAPAS DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA TRANSMEMBRANA NA PERVAPORAÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE FENG E HUANG (1997).

Na pervaporação, quando a corrente de alimentação entra em contato com a membrana, um componente sofre sorção em sua superfície devido às interações componente-membrana. Então, um gradiente de potencial químico através da membrana é gerado, induzido pela diferença de concentração entre as duas superfícies, o que produz um fluxo difusivo em direção à corrente do permeado (Figura 3). Os compostos que chegam à superfície da membrana do outro lado são retirados de forma contínua, o que mantém o gradiente de concentração ao longo do processo. A separação de uma mistura líquida na pervaporação ocorre porque o fenômeno de sorção e a velocidade de difusão das substâncias que compõem a alimentação se diferem, produzindo passagem preferencial de um componente em relação ao outro (SAHIN, 2010; SCHÄFER; CRESPO, 2002).

A diferença de potencial químico, criada entre as superfícies da membrana na pervaporação é induzida pela redução da pressão parcial do lado do permeado. As principais técnicas utilizadas no lado do permeado com essa finalidade são a aplicação de vácuo, fluxo de gás inerte e diferença de temperatura (FEN, 2007; HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006). Industrialmente, a maior parte dos processos de pervaporação utiliza o vácuo para reduzir a pressão parcial no

permeado, porque o consumo de energia é menor (BAKER, 2004; HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006; SAHIN, 2010; SHAO; HUANG, 2007).

A ação da redução da pressão parcial do lado do permeado promove um gradiente de potencial químico porque os solutos que permeiam a membrana são idealmente dessorvidos de forma instantânea pela ação do vácuo. Se a concentração do soluto na superfície da membrana do lado do permeado for praticamente zero, um gradiente de concentração máximo é estabelecido e um fluxo difusivo é mantido entre as duas superfícies (SCHÄFER; CRESPO, 2002).

Considerando a temperatura transmembrana constante, o potencial químico descreve o estado energético geral de um composto e pode ser alterado em função de variáveis de estado como pressão e composição (Eq. (2)) (LEE, 1975; SAHIN, 2010; WIJMANS; BAKER, 1995).

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + \int_{P_{ref}}^P V_i dp \quad (2)$$

Em que μ_i é o potencial químico do componente i , μ_i^0 é potencial químico do componente i puro, R a constante universal dos gases, T a temperatura, a_i a atividade e V_i o volume molar do componente i . O estado de referência da pressão p_{ref} é tomado como a pressão de vapor do componente i puro (p_i^0).

Como a força motriz do processo de pervaporação é a diferença de potencial químico entre os dois lados da membrana, seu equacionamento é importante para o cálculo da transferência de massa dos componentes no processo.

2.4.2. Transferência de Massa na Membrana: Teoria da Solução-Difusão

O transporte transmembrana no processo de pervaporação é baseado em mecanismos de solução-difusão que geralmente é o modelo mais aceito e difundido na descrição do transporte através de membranas densas. Para as membranas inorgânicas nanoporosas também utilizadas na pervaporação, o modelo sorção-difusão contém etapas similares, em que as moléculas são seletivamente absorvidas pela superfície da membrana, acessam a entrada de seu poro, se difundem ao longo

do poro e finalmente se dissolvem do outro lado (ELMA et al., 2012; NAGAI, 2010; NAGY, 2012).

Fundamentalmente, a transferência de massa na membrana descrita pelo modelo de solução-difusão ocorre em três etapas consecutivas: sorção seletiva na membrana do lado da alimentação, transporte difusivo através da membrana e dessorção do lado do permeado (GIRARD; FUKUMOTO, 2000). Para esse modelo, são assumidas as seguintes hipóteses (WANG et al., 2016):

- Regime estacionário;
- Escoamento de mistura perfeita;
- Processo contínuo;
- Temperatura e pressão transmembrana constantes;
- Coeficiente de atividade dos componentes constante;
- Dessorção instantânea do lado do permeado;
- Equilíbrio químico entre a interface da membrana e a solução adjacente;
- Difusividade constante ao longo da membrana;
- As substâncias que passam para o lado do permeado se comportam como gás ideal.

De acordo com esse modelo, então, cada componente se dissolve no material da membrana e passa por difusão em resposta ao gradiente de potencial químico que é a força motriz do processo. A quantidade de um componente i que atravessa a membrana passando da corrente de alimentação para o permeado por unidade de tempo e de área da membrana é chamada de fluxo (J_i , $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), que ocorre perpendicularmente à interface da membrana e pode ser escrito como (BITTER, 1991; GIRARD; FUKUMOTO, 2000; LEE, 1975; NAGY, 2012):

$$J_i = -L_i \cdot \frac{d\mu_i}{dl} \quad (3)$$

Onde $d\mu_i/dl$ é o gradiente de potencial químico do componente i ; l é a espessura da membrana e L_i é o coeficiente de proporcionalidade que relaciona a força motriz e o fluxo.

O gradiente de potencial químico do composto i , $d\mu_i$, entre os dois lados da membrana, que na ausência de campo elétrico é dado por:

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln(a_i) + v_i \cdot dp - S_i \cdot dT \quad (4)$$

Onde a_i é a atividade molar do componente i , v_i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) é o volume molar do componente i , p (Pa) é a pressão, S_i ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a entropia molar do componente i , e T (K) é a temperatura.

A concentração ou composição de vapor é dada em termos de atividade para expressar a não-idealidade:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (5)$$

Onde x_i é a fração molar do componente i e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i (kmol kmol^{-1}).

No caso da pervaporação, a temperatura e a pressão, ao longo da espessura da membrana, são consideradas constantes, então (CRESPO; BRAZINHA, 215AD):

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad (6)$$

Substituindo a Eq. (6) na Eq. (3), e assumindo o coeficiente de atividade constante (WIJMANS; BAKER, 1995) tem-se:

$$J_i = -RTL_i \cdot \frac{d \ln(\gamma_i \cdot x_i)}{dl} = -\frac{RTL_i}{(\gamma_i \cdot x_i)} \cdot \frac{d(\gamma_i \cdot x_i)}{dl} = -\frac{RTL_i}{x_i} \cdot \frac{dx_i}{dl} \quad (7)$$

Sabendo que:

$$D_i = \frac{RTL_i}{x_i} \quad (8)$$

Onde D_i é chamado coeficiente de difusão e é uma medida da mobilidade do componente i , e L_i é o coeficiente de proporcionalidade que relaciona a força motriz e o fluxo.

Substituindo a Eq. (8) na (7):

$$J_i = -D_i \cdot \frac{x_{i,a(m)} - x_{i,p(m)}}{l} \quad (9)$$

Onde $x_{i,a(m)}$ é a fração molar do componente i na membrana na interface alimentação-membrana e $x_{i,p(m)}$ é a fração molar do componente i na membrana na interface membrana-permeado e l é a espessura da membrana (m). Dessa forma, a força motriz do processo de pervaporação pode ser simplificada para a diferença de concentração na superfície da membrana no lado da alimentação e do permeado.

Para encontrar os valores de $x_{i,a(m)}$, pode-se recorrer ao equilíbrio que ocorre entre potencial químico do componente i na superfície da membrana do lado da alimentação e o pontencial químico do componente i na alimentação:

$$\mu_{i,a} = \mu_{i,a(m)} \quad (10)$$

Onde $\mu_{i,a}$ e $\mu_{i,a(m)}$ são os potenciais químicos de i na alimentação e na membrana do lado da alimentação, respectivamente. Considerando a mesma pressão na superfície da membrana e na alimentação:

$$\mu_i^0 + RT \cdot d \ln(\gamma_{i,a} \cdot x_{i,a}) = \mu_i^0 + RT \cdot d \ln(\gamma_{i,a(m)} \cdot x_{i,a(m)}) \quad (11)$$

Ou seja:

$$\gamma_{i,a} \cdot x_{i,a} = \gamma_{i,a(m)} \cdot x_{i,a(m)} \quad (12)$$

Onde o $\gamma_{i,a}$ e $x_{i,a}$ são o coeficiente de atividade e a fração molar do componente i da alimentação, respectivamente, e $\gamma_{i,a(m)}$ e $x_{i,a(m)}$ são o coeficiente de atividade e a fração molar do componente i na membrana na interface com a alimentação (CRESPO; BRAZINHA, 215AD).

O coeficiente de sorção na fase líquida, também chamado de coeficiente de partição do componente i na membrana, K_i , é um parâmetro termodinâmico característico que mede a quantidade de substância sorvida pela membrana sob condições de equilíbrio. Ele depende da interação das espécies com a membrana e pode ser obtido pela Eq. (13) (MULDER, 1996).

$$K_i = \frac{\gamma_{i,a}}{\gamma_{i,a(m)}} \quad (13)$$

Dessa forma, substituindo o coeficiente de sorção na Eq. (12) e isolando $x_{i,a(m)}$, temos:

$$x_{i,a(m)} = \frac{\gamma_{i,a} \cdot x_{i,a}}{\gamma_{i,a(m)}} = K_i \cdot x_{i,a} \quad (14)$$

Da mesma forma, para encontrar os valores de $x_{i,p(m)}$ é possível avaliar o equilíbrio entre o potencial químico do componente i no permeado e na superfície da membrana do lado do permeado:

$$\mu_{i,p} = \mu_{i,p(m)} \quad (15)$$

O potencial químico do componente i na membrana $\mu_{i,p(m)}$, é o de um líquido incompressível, e considerando a pressão da membrana igual a da alimentação e temperatura constante:

$$\mu_{i,p(m)} = \mu_i^0 + RT \cdot d \ln(\gamma_{i,p(m)} \cdot x_{i,p(m)}) + v_i \cdot (p_a - p_i^{sat}) \quad (16)$$

Onde p_a é a pressão da alimentação e p_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i .

Por outro lado, o potencial químico do lado do permeado, $\mu_{i,p(m)}$, é o de um gás compressível, dado por:

$$\mu_{i,p} = \mu_i^0 + RT \cdot d \ln(\gamma_{i,p} \cdot x_{i,p}) + RT \ln\left(\frac{p_p}{p_i^{sat}}\right) \quad (17)$$

Igualando as Eq. (16) e (17) e isolando o $x_{i,p(m)}$ tem-se:

$$x_{i,p(m)} = \frac{\gamma_{i,p} \cdot x_{i,p} \cdot p_p}{\gamma_{i,p(m)} p_i^{sat}} \exp\left(\frac{-v_i(p_a - p_i^{sat})}{RT}\right) \quad (18)$$

Como o valor do termo $-v_i(p_a - p_i^{sat})/RT$ é muito pequeno, a exponencial pode ser aproximada para 1 (WANG et al., 2016). Assumindo que K_i^G é o coeficiente de sorção do componente i na fase gasosa ($\gamma_{i,p}/\gamma_{i,p(m)} \cdot p_i^{sat}$) (WIJMANS; BAKER, 1995):

$$x_{i,p(m)} = \frac{\gamma_{i,p} \cdot x_{i,p} \cdot p_p}{\gamma_{i,p(m)} \cdot p_i^{sat}} = K_i^G \cdot x_{i,p} \cdot p_p \quad (19)$$

Substituindo as Eq. (19) e (14) na Eq. (9):

$$J_i = -D_i \cdot \frac{(K_i \cdot x_{i,a} - K_i^G \cdot x_{i,p} \cdot p_p)}{l} \quad (20)$$

O coeficiente de sorção do componente i na fase líquida, K_i , pode ser reescrito em função do coeficiente de sorção do componente i na fase gasosa, K_i^G , e da constante da lei de Henry, H_i ($\gamma_{i,a} \cdot p_i^{sat}/\gamma_{i,a}^G$):

$$K_i = \frac{\gamma_{i,a}}{\gamma_{i,a(m)}} \cdot \frac{\gamma_{i,a}^G \cdot p_i^{sat}}{\gamma_{i,a}^G \cdot p_i^{sat}} = H_i \cdot K_i^G \quad (21)$$

Substituindo a Eq. (21) na Eq. (20):

$$\begin{aligned} J_i &= \frac{D_i \cdot K_i^G}{l} \cdot (H_i \cdot x_{i,a} - x_{i,p} \cdot p_p) = \frac{D_i \cdot K_i^G \cdot H_i}{l} \cdot \left(x_{i,a} - \frac{x_{i,p} \cdot p_p}{H_i} \right) \\ &= \frac{D_i \cdot K_i}{l} \cdot \left(x_{i,a} - \frac{x_{i,p} \cdot p_p}{H_i} \right) = \frac{P_i}{l} \cdot \left(x_{i,a} - \frac{x_{i,p} \cdot p_p}{H_i} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

Ou

$$J_i = \frac{P_i}{l} \cdot \left(x_{i,a} - \frac{p_{i,p}}{\gamma_{i,a} \cdot p_i^{sat}} \right) \quad (23)$$

Onde P_i é a permeabilidade do componente i na membrana e é igual ao coeficiente de sorção na fase líquida (K_i) multiplicado pelo coeficiente de difusão (D_i).

Considerando vácuo perfeito, a equação pode ser simplificada para a Eq. (24) (WANG et al., 2016).

$$J_i = \frac{P_i}{l} \cdot x_{i,a} = \frac{D_i \cdot K_i}{l} \cdot x_{i,a} \quad (24)$$

A consideração realizada para obtenção da Eq. (23) já foi realizada em trabalhos de pervaporação por dessalinização para vácuos de até 6 kPa (QIAN et al., 2018).

A unidade do coeficiente de difusão no Sistema Internacional é $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, sendo a concentração na corrente de alimentação, $c_{i,a}$ (kg m^{-3}), obtida pela multiplicação da fração molar do componente i na alimentação, $x_{i,a}$, pela massa molar, M_i (kg kmol^{-1}), e pela densidade molar da solução, $\rho_{i,m}$ (kmol m^{-3}):

$$J_i = \frac{P_i}{l} \cdot c_{i,a} = \frac{D_i \cdot K_i}{l} \cdot c_{i,a} \quad (25)$$

Dessa forma, a Eq. (25) descreve a pervaporação de forma simplificada e prática em termos de concentração.

Pela Eq. (25), pode-se perceber que tanto a sorção quanto a difusão são importantes para a permeabilidade do soluto na membrana. E, dentre esses dois mecanismos, a difusão das moléculas de água através das membranas é que controla a transferência de massa em processos pervaporação (KORNGOLD; KORIN, 1993).

2.4.3. Parâmetros do Processo

Dois parâmetros característicos importantes para avaliar o desempenho da separação de misturas no processo de pervaporação são o fluxo do permeado (J) e a capacidade seletiva da membrana. O fluxo mede a massa do permeado (M) por unidade de área da membrana (A) e de tempo (t) e pode ser obtido por meio da Eq. (26) (DUTTA; JI; SIKDAR, 1996).

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (26)$$

A capacidade seletiva se refere ao quanto um componente foi concentrado em relação ao outro. E, na pervaporação, esse parâmetro geralmente é expresso em termos de fator de separação real $\alpha_{i/j}$, que avalia a razão entre a relação das concentrações dos componentes no permeado e a relação entre a concentração dos componentes na alimentação (Eq. (27)).

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_{i,p}/x_{j,p}}{x_{i,a}/x_{j,a}} \quad (27)$$

Existe também o fator de separação ideal ($\alpha_{i/j}^*$), que avalia a relação entre as permeabilidades dos componentes (Eq. (28)) (FEN, 2007; GIRARD; FUKUMOTO, 2000; HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006).

$$\alpha_{i/j}^* = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i \cdot K_i}{D_j \cdot K_j} \quad (28)$$

Por outro lado, o Fator de Rejeição (R) em processos de dessalinização por pervaporação é o parâmetro seletivo mais utilizado, que avalia o quanto do sal contido na alimentação que a membrana rejeita e é determinado da seguinte relação:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{c_{s,p}}{c_{s,a}} \right) \cdot 100\% \quad (29)$$

Onde $c_{s,p}$ e $c_{s,a}$ são as concentrações de sal na corrente do permeado e da alimentação, respectivamente.

Diferentes condições de processo podem afetar principalmente o fluxo do permeado em processos de dessalinização e influenciar na eficiência do processo.

2.4.4. Variáveis de Processo que Afetam a Pervaporação

A eficiência da separação dos componentes na corrente de alimentação não depende somente da membrana, mas também das condições de operação (FEN, 2007). Dessa forma, não há como examinar o fluxo dos compostos ou os fatores de separação sem considerar as variáveis de processo relacionadas, que são basicamente: temperatura, pressão do permeado, concentração e vazão de alimentação. Muitos estudos têm avaliado o desempenho dessas variáveis e o efeito da alteração das condições de processo em termos de fluxo e mudanças no fator de separação em processos de pervaporação (BAUDOT; MARIN, 1999; ISCI; SAHIN; SUMNU, 2006; KARLSSON; LOUREIRO; TRÄGHÅRDH, 1995; OLSSON; TRÄGHÅRDH, 2001; RAISI; AROUJALIAN; KAGHAZCHI, 2008).

Modificações realizadas em cada uma das variáveis podem alterar o fluxo e os parâmetros da separação devido a vários mecanismos (PENG, 2004). Duas das variáveis mais influentes são temperatura de alimentação e concentração da solução de alimentação, que foram avaliadas nesse trabalho, serão discutidas nos próximos tópicos.

2.4.4.1. Temperatura

Nos processos de dessalinização por pervaporação, o aumento de temperatura da corrente de alimentação geralmente eleva exponencialmente o fluxo da água doce obtida (ZWIJNENBERG; KOOPS; WESSLING, 2005). O aumento da temperatura altera as propriedades de sorção da membrana, diminui a viscosidade da mistura e eleva a pressão de vapor da água na alimentação, o que aumenta a força motriz do processo (MUJIBUOHMAN; FENG, 2007; PENG, 2004).

O coeficiente de difusão da água, um dos principais fatores limitantes do processo, aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura tanto na camada limite quanto na membrana no processo de dessalinização por pervaporação (WANG et al., 2016). Pervaporando soluções salinas, Xie et al. (2011) observou um aumento no coeficiente de difusão da água na membrana em cerca de quatro vezes, quando a temperatura foi elevada de 20 °C para 65 °C.

O efeito da temperatura na difusividade dos componentes em membranas densas pode ser explicado pela frequência e amplitude do movimento molecular do polímero, que aumenta em temperaturas maiores, e produz um volume livre maior,

no qual as moléculas de água podem se movimentar mais facilmente (PENG, 2004; RAISI; AROUJALIAN; KAGHAZCHI, 2008).

Diferentemente dos processos de pervaporação que separam compostos orgânicos e água, na dessalinização o aumento da temperatura praticamente não interfere no fator de rejeição da membrana, porque a força motriz para o transporte de sal não aumenta (NIGIZ, 2018). Dessa forma o aumento da temperatura é muito vantajoso para o processo de dessalinização por pervaporação porque aumenta fluxo de água, mas mantém o fator de rejeição aproximadamente constante, como visto em vários trabalhos (LIANG et al., 2014, 2015; NAIM et al., 2015; SELIM et al., 2019; XIE et al., 2011c).

O efeito da temperatura no fluxo de água no processo de dessalinização pode ser descrito por uma relação do tipo Arrhenius, mas é recomendada a inserção de um parâmetro de referência (T_{ref}) na equação para evitar uma forte correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação aparente (Eq.(30) (MUJIBUROHMAN; FENG, 2007; PENG, 2004; WESCHENFELDER et al., 2015).

$$J_i = J_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (30)$$

Onde E_a é a energia de ativação aparente do processo, R a constante universal dos gases, T a temperatura e J_i^0 o fator pré-exponencial.

A energia de ativação aparente envolve o efeito da temperatura tanto na solubilidade, quanto na difusividade do componente na membrana, e para processos de dessalinização por pervaporação, seu valor geralmente varia entre 10 e 72 kJ mol⁻¹ (FENG; HUANG, 1996; HAMOUDA et al., 2011). Dessa forma, para as mesmas condições de processo, é possível fazer uma comparação entre o desempenho de membranas diferentes (WANG et al., 2016).

Embora o aumento da temperatura eleve a permeabilidade da água e mantenha uma alta rejeição de sal, temperaturas muito elevadas podem comprometer a integridade da membrana nos processos de dessalinização por pervaporação. Liang et al. (2018) constatou que temperaturas na corrente de alimentação acima de 70 °C reduziram o fator de rejeição utilizando uma membrana de PVA, concluindo que a membrana perdeu sua estabilidade nessas condições.

Dessa forma, um equilíbrio entre alto fluxo e estabilidade térmica da membrana deve ser estabelecido na escolha das condições do processo.

2.4.4.2. Concentração na Alimentação

O processo de sorção e difusão de cada componente é fortemente dependente de sua concentração na corrente de alimentação o que, por conseguinte, causa modificações no fluxo do permeado e na seletividade (FEN, 2007).

No caso da dessalinização, quando a concentração de sal aumenta, o fluxo de água tende a diminuir porque o aumento da quantidade de solutos na alimentação reduz a atividade da água e, assim, a força motriz do processo (WU et al., 2018). Outro fator que sofre influência da concentração é a sorção de água na interface alimentação/membrana, que é reduzida com o aumento da concentração de sal na alimentação, o que faz com que o gradiente de concentração e o coeficiente de difusão também diminuam (JIRARATANANON et al., 2002).

O aumento da concentração de sal na alimentação também reduz o intumescimento da membrana e o volume livre entre as cadeias de sua matriz polimérica, o que também reduz o fluxo do permeado. Além disso, o aumento da concentração na corrente de alimentação deve aumentar o depósito de componentes na membrana e a polarização por concentração, a qual gera um fluxo reverso na camada limite líquida (HUTH et al., 2014).

No processo de polarização por concentração, os solutos pertencentes à alimentação vão se acumulando próximos à superfície da membrana, até que sua concentração na camada limite líquida seja maior em relação à corrente de alimentação. Quando isso ocorre, um gradiente de concentração negativo é formado, gerando um fluxo contrário ao sentido do permeado. Esse fenômeno torna mais intensa a resistência na camada limite de alimentação, o que reduz o fluxo do permeado (BAKER, 2004; DOTREMONT et al., 1994; FENG; HUANG, 1994; WIJMANS et al., 1996).

Para avaliar a polarização por concentração, o coeficiente de transferência de massa dos compostos na fase líquida ($k_{i,l}$) geralmente é utilizado. O modelo das resistências em série pode ser aplicado para que as resistências e os coeficientes de transferência de massa do processo sejam encontrados. Nesse modelo, a

resistência total ao transporte (R_t) é igual a soma das resistências da fase líquida (R_l) e da membrana (R_m) (Eq. (31)).

$$R_t = R_l + R_m \quad (31)$$

Nesse caso, a resistência da camada limite do lado do permeado pode ser negligenciada, porque o coeficiente de difusão na fase gasosa é muito maior do que na fase líquida (DOTREMONT et al., 1994; GIRARD; FUKUMOTO, 2000; WIJMANS et al., 1996).

Como cada resistência está inversamente relacionada ao coeficiente de transferência de massa, a Eq. (32) pode ser obtida.

$$R_t = \frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_l} \quad (32)$$

Onde k_t é o coeficiente de transferência de massa global do componente i no sistema; k_m é o coeficiente de transferência de massa do componente i na membrana; e k_l é o coeficiente de transferência de massa do componente i na fase líquida.

O coeficiente de transferência de massa total do componente i pode ser calculado pela Eq. (33) (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999).

$$J_i = k_t \cdot (p_{i,a} - p_{i,p}) \quad (33)$$

Onde J_i é o fluxo do componente i ; $p_{i,a}$ é a pressão de vapor do componente i na alimentação; e $p_{i,p}$ é a pressão de vapor do componente i no lado do permeado.

A pressão de vapor do componente i na alimentação e no permeado podem ser representadas pelas Equações (34) e (35), respectivamente.

$$P_{i,a} = \gamma_{i,a} \cdot x_{i,a} \cdot p_i^0 \quad (34)$$

$$P_{i,p} = x_{i,p} \cdot p_p \quad (35)$$

Onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; $x_{i,a}$ é a fração molar do componente i na alimentação; p_i^0 é a pressão de vapor do componente i puro no equilíbrio; $x_{i,p}$ é a fração molar do componente i no permeado e p_p é a pressão do permeado.

O coeficiente de transferência de massa na fase líquida pode ser obtido por meio da Eq. (36), utilizando o coeficiente de atividade do componente i em diluição infinita (γ_i^∞) (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999).

$$k_{i,l} = \frac{k_{i,CL} \cdot \rho_{i,m} \cdot z_i}{\gamma_i^\infty \cdot p_i^0} \quad (36)$$

Onde $k_{i,CL}$ é o coeficiente de transferência de massa na camada limite; $\rho_{i,m}$ é a densidade molar do composto i ; e z_i é a relação entre a fração volumétrica e a fração molar do componente i .

Assumindo que a contribuição convectiva a transferência de massa é desprezível (OLSSON; TRÄGÅRDH, 1999), o coeficiente de transferência de massa da camada limite, $k_{i,CL}$, pode ser obtido utilizando a correlação semi-empírica de Sherwood (Eq. (37)) (DOTREMONT et al., 1994).

$$Sh = \frac{k_{i,CL} \cdot d_h}{D_i} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left(\frac{d_h}{L^*} \right)^d \quad (37)$$

Onde Re é o número de Reynolds (adimensional); d_h é o diâmetro hidráulico (cm); D_i é o coeficiente de difusão do componente i no meio (cm s^{-1}); L^* é o comprimento do módulo; Sc é o número de Schmidt (adimensional); e Sh é o número de Sherwood (adimensional). Os parâmetros a , b , c e d dependem do regime de escoamento e o tipo de módulo (DOTREMONT et al., 1994).

O diâmetro hidráulico, número de Reynolds e o número de Schmidt podem ser calculados pelas Equações (38), (39) e (40), respectivamente.

$$d_h = \frac{4 \cdot A_s}{P_m} \quad (38)$$

$$Re = \frac{\rho_l \cdot u_c \cdot d_h}{\mu_l^*} \quad (39)$$

$$Sc = \frac{\mu_l^*}{\rho_l \cdot D_i} \quad (40)$$

Onde A_s é a área da seção transversal do canal; P_m é o perímetro molhado, ρ_l é a densidade da fase líquida, u_c é a velocidade tangencial no canal e μ_l^* é a viscosidade da fase líquida.

O coeficiente de difusão, D_i , pode ser calculado pelo método de Wilke-Chang descrito por Poling, Prausnitz e O'Connel (2004):

$$D_i = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi \cdot MM_j)^{\frac{1}{2}}}{\mu_j^* \cdot v_{i,b}^{0,6}} \quad (41)$$

Onde MM_j é a massa molar do solvente (g mol^{-1}); T é a temperatura (K); μ_j^* é a viscosidade do solvente (cP); $v_{i,b}$ é o volume molar do componente i na temperatura normal de ebulição ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$); e Φ é o fator de associação do solvente, que para a água pode ser utilizado o valor de 2,6. O valor de $v_{i,b}$ pode ser calculado pelo método de Tyn e Calus pela Eq. (42) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2004).

$$v_{i,b} = 0,285 \cdot v_{i,c}^{1,048} \quad (42)$$

Onde $v_{i,c}$ é o volume molar crítico.

Com esse equacionamento, é possível calcular o coeficiente de transferência de massa do componente i total, na fase líquida e na membrana e, assim, entender o quanto a concentração de sal pode influenciar nesses parâmetros e na polarização por concentração durante o processo de pervaporação. Por outro lado, ainda existe dificuldade de adaptação das equações aos módulos reais de pervaporação.

Outro fator que pode influenciar o fluxo do permeado é a temperatura, que interfere no fluxo de forma diferente dependendo da concentração de alimentação. Em estudo realizado por Liang et al. (2018), o aumento da temperatura aumentou a

diferença de fluxo de água entre diferentes concentrações de sal na alimentação. Nesse estudo, quando a corrente de alimentação estava a 30 °C, a diferença de fluxo entre a água pura e a água com 10% (m/v) de NaCl era de aproximadamente 12 kg m⁻² h⁻¹, enquanto na temperatura de 70 °C essa diferença passou para 30 kg m⁻² h⁻¹. Segundo o autor, isso acontece porque como a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura, a diferença entre as pressões de vapor de soluções com diferentes concentrações é maior em altas temperaturas.

Para minimizar o declínio do fluxo do permeado devido às altas concentrações de sal na corrente de alimentação, membranas com maior afinidade com a água, ou seja, mais hidrofílicas são indicadas. Quanto mais hidrofílica for a membrana, maior a concentração de água na membrana do lado da alimentação e, assim, a redução no gradiente de concentração devido ao aumento da salinidade é atenuada (WANG et al., 2016).

2.4.4.3. Efeito das Variáveis de Processo no Fator de Rejeição

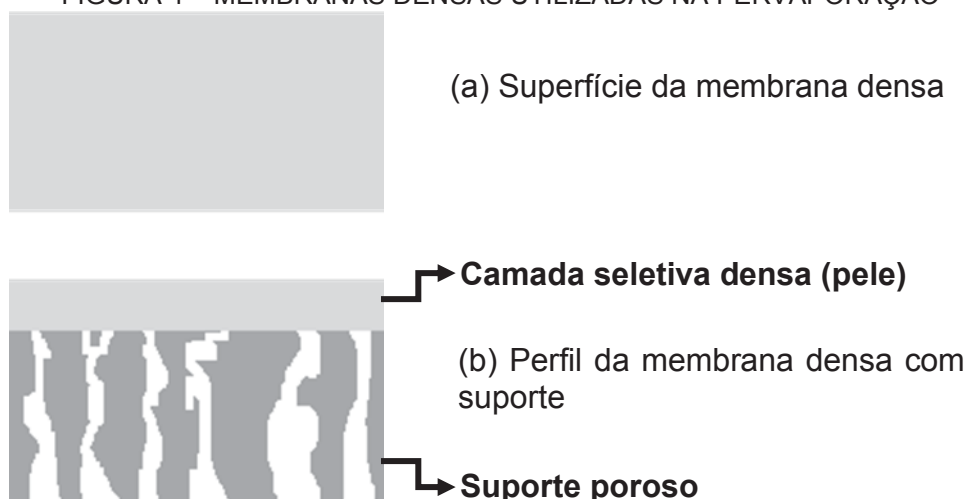
Modificações nas condições de processo mantêm praticamente inalterado o fator de rejeição de sais na dessalinização por pervaporação, fenômeno que ocorre por várias razões. Primeiro, a afinidade entre as moléculas de água e as membranas hidrofílicas utilizadas é maior do que a afinidade dos íons salinos com a membrana e, por isto, aquelas possuem maior tendência a serem sorvidas na membrana (XIE et al., 2011c). Em segundo lugar, o coeficiente de difusão do sal da membrana é muito baixo porque esses compostos não conseguem se difundir em sua estrutura compacta. Enquanto a membrana densa polimérica de polivinilalcool, por exemplo, possui volume livre médio com raio de 0,27 nm aproximadamente, o raio da primeira camada de solvatação dos íons cloreto e sódio apresentam 0,38 e 0,34 nm, respectivamente e, por isso, possuem dificuldade para se difundirem na membrana densa. Por outro lado, o raio da molécula de água é de aproximadamente 0,14 nm, fazendo com que seu transporte através da membrana seja facilitado (FRANKS, 2000; JARDÓN-VALADEZ; COSTAS, 2004; XIE et al., 2014). Por fim, os sais são compostos não-voláteis que podem até se difundir na membrana, mas não evaporam para a fase do permeado. A pequena quantidade de sal que eventualmente passa para o permeado é transportada pelo vapor de água (WU et al., 2018).

2.4.5. Membranas Utilizadas na Dessalinização por Pervaporação

As propriedades de uma membrana dependem da estrutura química e microestrutura do material, presença de impurezas, processo de fabricação, espessura e pré-tratamento (NAGAI, 2010).

As membranas utilizadas no processo de pervaporação são constituídas por uma região muito fina e fechada, chamada pele, que atua como barreira seletiva, e uma estrutura porosa que possui a função de suporte e oferece resistência mecânica ao processo (Figura 4) (GIRARD; FUKUMOTO, 2000; HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006; NAGAI, 2010).

FIGURA 4 – MEMBRANAS DENSAS UTILIZADAS NA PERVAPORAÇÃO



FONTE: O AUTOR (2019).

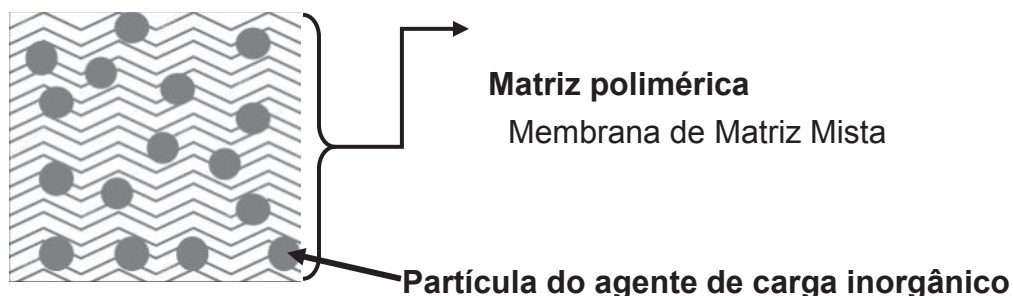
A hidrofiliicidade da membrana é um ponto fundamental que define a finalidade da separação seletiva no processo de pervaporação. Como visto anteriormente, membranas hidrofóbicas permitem a permeação preferencial de compostos orgânicos, enquanto nas membranas hidrofílicas o transporte através da membrana ocorre preferencialmente com os componentes polares, principalmente a água e, por isso, são utilizadas nos processos de dessalinização para obtenção de água doce (GIRARD; FUKUMOTO, 2000; SELIM et al., 2019).

De modo geral, as membranas utilizadas em processos de separação podem ser classificadas de acordo com a morfologia de sua camada seletiva em porosas e densas (ou não porosa) (HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006).

No processo de dessalinização por pervaporação podem ser utilizadas tanto as membranas poliméricas, densas, quanto membranas inorgânicas nanoporosas fabricadas com peneiras moleculares como sílica e zeólita. Os materiais poliméricos são mais comumente utilizados na fabricação de membranas devido ao seu baixo custo, maior malabilidade e propriedades de transporte ajustáveis. Entretanto, membranas poliméricas são limitadas por possuírem baixa resistência química e térmica, e um efeito de *trade-off* entre permeabilidade e seletividade. Por outro lado, as membranas inorgânicas possuem estabilidade química e térmica, porém são altamente frágeis e possuem processos de fabricação mais complexos (CRESPO; BRAZINHA, 215AD).

Para melhorar o processo de pervaporação, nos últimos anos as membranas de matriz mista (MMMs), também chamadas de membranas híbridas, têm sido desenvolvidas para unir as vantagens dos polímeros e dos materiais inorgânicos. As MMMs também são classificadas como membranas densas, em que partículas de um agente de carga inorgânico são incorporadas e dispersas em uma matriz polimérica (CHENG et al., 2017b; KE; STROEVE, 2005; LEE; YOO, 2016).

FIGURA 5 – ESTRUTURA DE UMA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA (MMM).



FONTE: O AUTOR (2019).

Dessa forma, membranas de matriz mista abrangem a fase polimérica, a fase inorgânica e a interface entre as duas, com estruturas e características únicas (Figura 5). As múltiplas interações existentes nessas membranas podem incluir tanto interações fracas, como por exemplo, ligações de hidrogênio, interações π - π e forças de van der Waals, quanto interações fortes como as ligações covalentes e iônicas. Nas membranas híbridas também há diferentes escalas de estrutura que podem estar presentes desde o nível nano até a ultraescala dependendo da espessura da membrana, tamanho do agente de carga, rugosidade da carga, raio de

giro das cadeias poliméricas, espaço entre as cadeias poliméricas e ligação entre polímero e carga (LI et al., 2013). O material inorgânico utilizado como carga pode servir para mais de um propósito nas MMMs como aumentar o volume livre entre as cadeias do polímero, reforçar sua rigidez, facilitar a função de transporte dentro das membranas, bem como melhorar suas propriedades de barreira seletiva (ONG et al., 2016).

Diferentes combinações entre polímeros e cargas geram membranas híbridas com características e funcionalidades distintas. Quando utilizadas na dessalinização por pervaporação, as MMMs têm alcançado maiores níveis de fluxo de água dessalinizada com alta rejeição de sal, maior estabilidade, maior resistência térmica e melhoria de estabilidade de operação a longo prazo em relação às membranas não híbridas (CHAUDHRI; CHAUDHARI; SINGH, 2018). Utilizando membranas de matriz mista no processo de pervaporação por dessalinização, Qian et al. (2018) alcançaram fluxos de permeado de mais de $20 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto Liang et al. (2015) obtiveram fluxos de até $65 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, valor maior do que a grande maioria dos trabalhos que utiliza dessalinização por osmose inversa (KAMINSKI; MARSZALEK; TOMCZAK, 2018; QASIM et al., 2019).

A seleção de materiais adequados para compor a matriz e a fase inorgânica das membranas híbridas são um aspecto chave no desenvolvimento de membranas de matriz mista (BASTANI; ESMAEILI; ASADOLLAHI, 2013). Algumas matrizes poliméricas têm se mostrado promissoras no processo de dessalinização utilizando MMMs por apresentarem alto fator de rejeição de sais e hidrofiliicidade, como a celulose (NAIM et al., 2015), o bloco de polieter-amida (NIGIZ, 2018) e o poli(vinil álcool) (LI et al., 2017b; XIE et al., 2011b, 2011c, 2014; YANG et al., 2019).

Dentre os polímeros citados, o poli(vinil álcool), também chamado de álcool polivinílico ou PVA, vem se destacando devido à sua alta hidrofiliicidade, habilidade de formar filme, não toxicidade, biodegradabilidade e estabilidade química (SELIM et al., 2019). O PVA é um polímero de síntese solúvel em água e possui grupos OH em sua estrutura, que facilitam a sua modificação e reação com agentes de carga e promovem alta sorção e difusão de água nos processos de dessalinização por pervaporação (GOHIL; BHATTACHARYA; RAY, 2006). Diferentes artigos desenvolveram membranas de matriz mista com PVA para utilizar suas vantagens no processo de dessalinização com diferentes agentes de carga como nanofibras

(LIANG et al., 2014), nanotubos de carbono (YANG et al., 2019), óxido de grafeno (CHENG et al., 2017a) e sílica (XIA; LI; WANG, 2016).

A sílica (SiO_2) é uma das cargas inorgânicas mais comum e promissora utilizada com o PVA por possuir grupos hidroxila reativos e modificáveis, apresentar elevada seletividade e baixo custo (ZHOU et al., 2010). Nos últimos anos, membranas híbridas com sílica/PVA têm sido desenvolvidas e excelentes resultados foram obtidos na dessalinização por pervaporação, alcançando fluxos de $20 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de permeado e fator de rejeição maior do que 99,5% (CHAUDHRI; CHAUDHARI; SINGH, 2018; XIE et al., 2011c). Dessa forma, estudos sobre a combinação da sílica como agente de carga e do PVA como matriz polimérica é de grande interesse para o aprimoramento dos processos de dessalinização por pervaporação.

2.4.6. Dessalinização por Pervaporação Utilizando Membranas Híbridas de Sílica/PVA e Novas Alternativas para Obtenção de Sílica como Agente de Carga

A Tabela 6 mostra trabalhos que utilizaram membranas híbridas de sílica/PVA para a dessalinização por pervaporação, todos realizados com soluções salinas sintéticas na solução de alimentação. Nas pesquisas apresentadas, pode-se perceber que os fatores de rejeição foram maiores de 99,5%.

Para altas concentrações de salinidade (3,0%) o fluxo obtido não foi maior do que $11 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, mas ainda é competitivo com processos de dessalinização que utilizam osmose inversa (QASIM et al., 2019). Em relação a modificações no processo, o aumento da temperatura de 22°C , utilizada por Xie et al. (2011), para 65°C , utilizada por Xie e Ng et al. (2011), com a mesma membrana elevou o fluxo em 70% e reduziu minimamente a rejeição de sal. Por outro lado, o aumento da concentração de sal na solução de alimentação de 0,2% para 3%, observado por Chaudrhi et al. (2018), reduziu quase pela metade o fluxo do permeado, mas aumentou fator de rejeição, por reter praticamente a mesma quantidade de sais.

Os métodos de mistura física e sol-gel são os mais comumente utilizados na fabricação de membranas híbridas (CHENG et al., 2017b). Todos os trabalhos, apresentados na Tabela 6, empregaram sílica sintética na fabricação das MMMs, utilizando o método sol-gel, a partir de um precursor da sílica, nesse caso o tetraetoxisilano (TEOS). No método sol-gel, o precursor do agente de carga inorgânico é dissolvido na solução do polímero em temperatura ambiente e a reação

se dá em duas etapas consecutivas: hidrólise do precursor inorgânico para produzir grupos hidroxila e policondensação dos grupos hidroxila para formar uma rede tridimensional. A hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos junto com a solidificação das cadeias poliméricas levam a formação da membrana híbrida com a matriz e as partículas de carga. Na fabricação de MMMs para pervaporação utilizando sílica como agente de carga, além do TEOS, outros silanos precursores como o 3-amino-propiletoxissilano (APTES), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) têm sido utilizados (GUO et al., 2007; PENG et al., 2006; XIA; LI; WANG, 2016).

TABELA 6 – PESQUISAS QUE UTILIZARAM MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SÍLICA/PVA EM PROCESSOS DE DESSALINIZAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO.

Membrana	T ^a (°C)	Sal ^b (%)	P ^c (kPa)	Fluxo ^d (kg m ⁻² h ⁻¹)	R ^e (%)	Referência
PVA/MA*/ TEOS	65	0,2	0,8	11,7	99,7	Xie e Ng et al. (2011)
PVA/MA*/ TEOS	22	0,2	0,8	6,9	99,9	Xie et al. (2011)
PVA/MA*/ TEOS	21	0,2	0,8	5,9	99,5	Xie et al. (2014)
PVA/TEOS	60	0,2	-	20,4	99,5	Chaudhri et al. (2018)
PVA/TEOS	60	3,0	-	10,4	99,9	Chaudhri et al. (2018)

*Ácido maleico; ^aTemperatura de alimentação; ^bConcentração de sal na alimentação (m/m); ^cPressão do permeado; ^dFluxo do permeado; ^eCoeficiente de rejeição de sal da membrana.

Esses silanos, precursores das sílicas tradicionalmente utilizadas na fabricação de membranas em processos de separação, possuem manufatura simples e relativamente barata, porém são inflamáveis, relativamente tóxicos e nocivos ao meio ambiente (SIGMA-ALDRICH, 2018). Para que a aplicação da sílica em membranas híbridas seja viável para o processo industrial, esse agente inorgânico precisa não só ter baixo custo, mas não ser nocivo e causar o menor impacto ambiental possível. Dessa forma, pesquisas sobre possíveis alternativas são de extrema importância.

Nos últimos anos, sílica extraída de fontes naturais, também chamada de sílica verde, tem sido utilizada em algumas membranas em processos de separação. Investigações sobre a fabricação de membranas utilizando sílica verde obtida a partir de casca de arroz foi reportada com sucesso na fabricação de membranas para filtração de água por Hubadillah et al. (2018), ultrafiltração para separação de ácido húmico (JAMALLUDIN et al., 2016) e destilação com membranas para dessalinização (HUBADILLAH; OTHMAN; et al., 2018).

Assim, a sílica de casca de arroz torna-se uma interessante alternativa na fabricação de membranas de matriz mista para o processo de dessalinização por pervaporação.

2.5. SÍLICA DE CASCA DE ARROZ

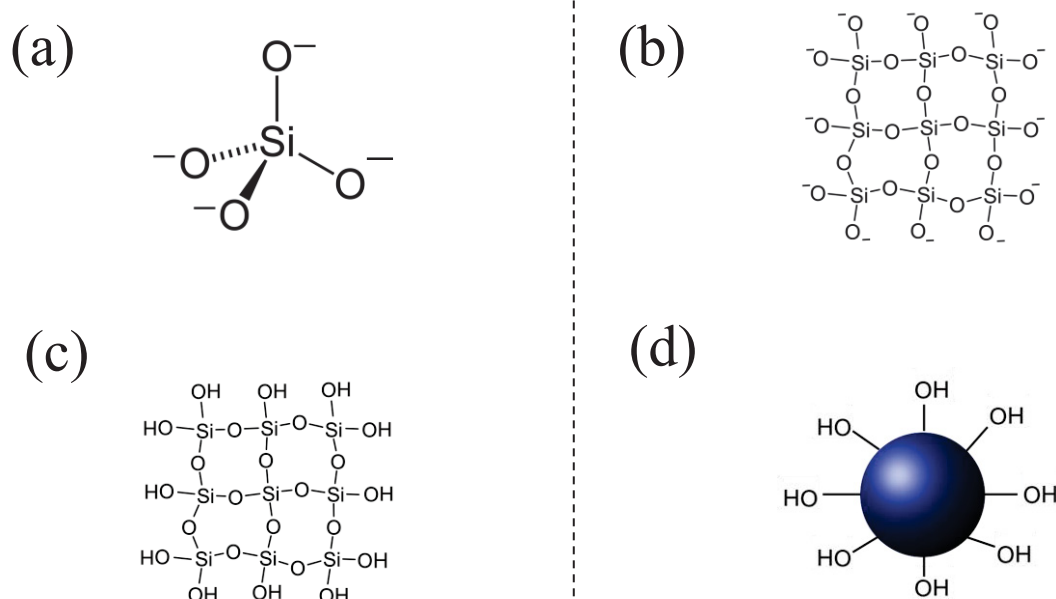
A sílica (SiO_4) é composta por um átomo central de silício ligado à quatro átomos de oxigênio, que formam uma estrutura tetraédrica para equilibrar suas forças de repulsão (Figura 6a). Para completar as duas ligações que faltam a cada átomo de oxigênio, ligações covalentes são formadas com átomos de silício da molécula vizinha, resultando em uma macromolécula. Dessa forma, em média, cada átomo de silício se liga a dois átomos de oxigênio, formando dióxido de silício (SiO_2) (Figura 6b). Os oxigênios presentes nas extremidades da estrutura, em presença de umidade, geralmente fazem ligações de hidrogênio, formando grupos hidroxilas (OH) (Figura 6c) (ROCHA; CONLEY, 2017). Essa estrutura geralmente é por uma circunferência com ligações OH em sua extremidade (Figura 6d).

O dióxido de silício é o componente mais abundante da crosta terrestre, presente em mais de 95% do conteúdo rochoso do planeta (ENCICLOPÉDIA BRITÂNICA, 2018). Seu ciclo natural envolve contínua dissolução e precipitação na maior parte da superfície da terra. Desse modo, esse composto está presente em mares, rios, rochas, plantas e animais (ILER, 1979; SHEN, 2017).

A sílica originada dessas fontes naturais, também chamada de sílica verde, é encontrada na forma amorfa em plantas, animais e microrganismos e no estado cristalino em minerais e rochas. Segundo a Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer (IARC), algumas sílicas cristalinas são consideradas carcinogênicas aos humanos, enquanto a sílica amorfa é considerada biosegura e, por isso, seu uso é mais indicado em indústrias de alimentos e medicamentos. Além disso, por possuir

menor área superficial, a sílica cristalina é menos reativa, o que dificultaria a interação sílica-polímero na fabricação de membranas mistas (GAZZANO et al., 2012; MALLAKPOUR; NAGHDI, 2018).

FIGURA 6 – ESTRUTURA DA SÍLICA ISOLADA (A), LIGADA A OUTRAS MOLÉCULAS (B), EM MEIO A UNIDADE (C) E REPRESENTAÇÃO DE UMA PARTÍCULA DE SÍLICA (D).



FONTE: O AUTOR (2019)

Uma das fontes mais abundantes de sílica amorfa encontrada na natureza é a casca de arroz, um subproduto do processamento do arroz que compõe cerca de 20% de sua massa total (ARMESTO et al., 2002). China e Brasil são dois dos maiores produtores mundiais desse cereal, gerando em conjunto mais de 55 milhões de toneladas de casca de arroz todos os anos (FAOSTAT, 2017). Nesses países, assim como em outras regiões subdesenvolvidas, na maioria das vezes o destino desse subproduto é o descarte inadequado, que pode causar sérios danos ambientais (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016).

Estudos sobre possíveis aplicações para a casca de arroz, baseados em sua composição, são alternativas para estimular seu reaproveitamento e evitar riscos ao meio ambiente. Dentre seus principais constituintes encontram-se celulose, lignina e cinzas, com teores que variam de acordo com o solo e o clima onde a planta foi cultivada (YALÇIN; SEVINÇ, 2001). Quando queimada, a casca de arroz produz uma quantidade entre 14% a 20% de cinzas, que contém cerca de 90% de sílica e uma pequena quantidade de outros elementos. Sob condições controladas, é

possível obter sílica amorfa com elevada reatividade e área superficial, e tamanho de partícula extremamente reduzido (CHANDRASEKHAR, 2006).

A sílica amorfa extraída de casca de arroz ou de outras fontes naturais geralmente apresenta impurezas metálicas, o que dificultam estudos científicos que visam aplicações industriais. Dessa forma, no processo de fabricação de membranas mistas, o foco ainda está voltado para a utilização de sílica sintética, conhecida pelo seu alto grau de pureza (BOROUNI; NIROUMAND; MALEKI, 2018; MALLAKPOUR; NAGHDI, 2018).

Por outro lado, pesquisas têm sido realizadas com extração sílica de casca de arroz com alto grau de pureza por processos térmicos com lixiviação ácida prévia, geralmente entre 3% e 10%, antes da queima. O ácido reduz a quantidade de impurezas e metais alcalinos, que fixam o carbono à matriz devido à superfície fundida da sílica (YALÇIN; SEVINÇ, 2001). Dessa forma, no tratamento ácido, o carbono presente fica livre dos metais para ser incinerado, o que aumenta a pureza da sílica verde obtida e melhora a viabilidade de sua aplicação industrial (CHANDRASEKHAR; PRAMADA; MAJEED, 2006).

Há inúmeros estudos conduzidos nessa área utilizando temperaturas relativamente baixas (600 °C a 800°C), se comparado a processos comerciais em que a sílica é obtida a partir de silicato de sódio em temperaturas maiores do que 1000 °C. Real et al. (1996) e Bakar et al. (2016) obtiveram sílica com mais de 99% de pureza utilizando tratamento ácido prévio à incineração da casca de arroz.

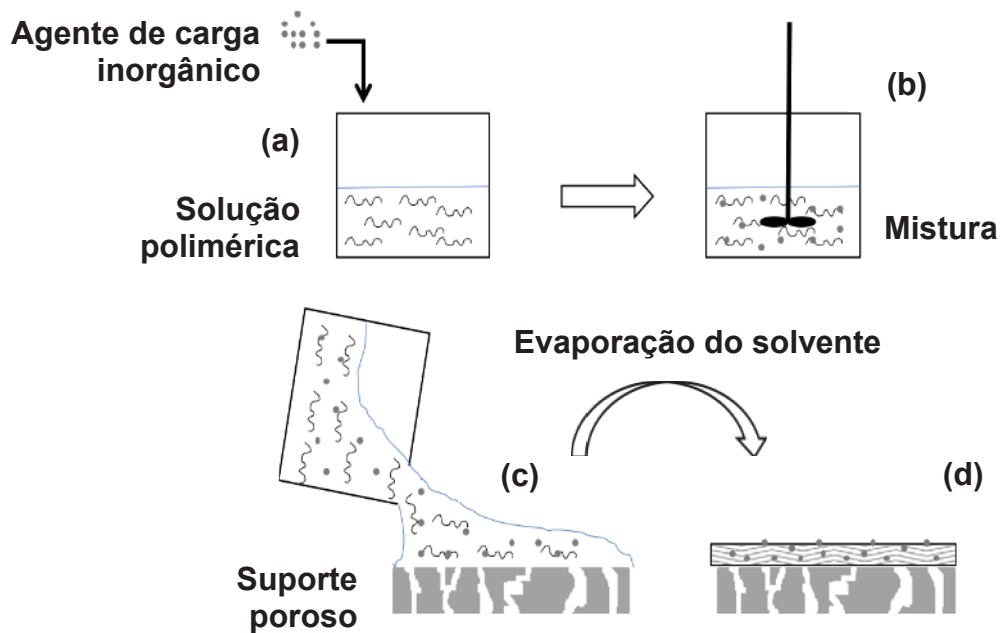
2.6. MEMBRANA SÍLICA VERDE/PVA

Até o momento, não existem estudos utilizando sílica extraída de casca de arroz para a fabricação de membranas de matriz mista utilizadas na dessalinização por pervaporação.

Para fabricar esse tipo de membrana, diferentemente do que é feito geralmente nos trabalhos que utilizam precursores de sílica sintética, o método de mistura física é o mais simples e comumente utilizado em filmes puros (Figura 7). Nesse método, as cargas são dispersas fisicamente na solução da matriz polimérica (Figura 7a) que é, então, misturada para sua homogeneização (Figura 7b). Posteriormente, a mistura é derramada e espalhada na camada porosa do suporte, método chamado de casting (Figura 7c). Por fim, a membrana híbrida é obtida

depois da completa evaporação do solvente (Figura 7d) (CHENG et al., 2017b; LEE; YOO, 2016).

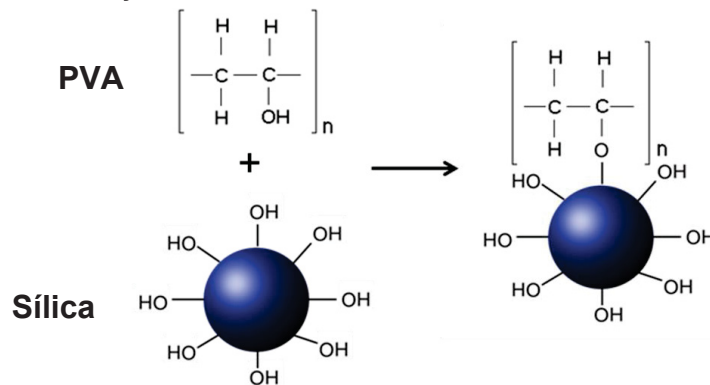
FIGURA 7 – FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA A PARTIR DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA (A) COM A MISTURA DO AGENTE DE CARGA (B), ESPALHAMENTO NO SUPORTE (C) E FORMAÇÃO DO FILME DENSO (D).



Fonte: O autor (2019)

Na reação entre sílica e PVA, os grupos OH ligados ao carbono do PVA reagem com os grupos hidroxila da sílica, fazendo a ligação entre as cadeias de PVA e a sílica inorgânica (Figura 8). Nessa reação de condensação há redução dos grupos CH-OH do PVA e das hidroxilas na sílica para formação dos grupos Si-O-C, com a eliminação de água (PINGAN et al., 2017).

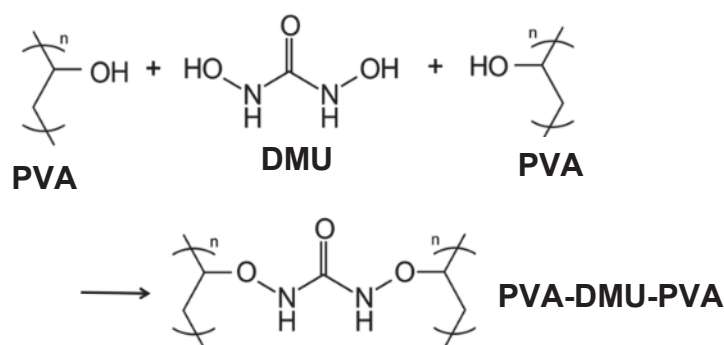
FIGURA 8 – REAÇÃO ENTRE SÍLICA E PVA PELO MÉTODO DE MISTURA FÍSICA.



Fonte: O autor (2019).

Somente com a ligação entre PVA e sílica, as cadeias poliméricas de PVA continuam não reticuladas, ou seja, ainda não há ligação entre as cadeias poliméricas para a formação do filme. Há inúmeros compostos que podem ser utilizados como agentes reticulantes, como o ácido maleico, o glutaraldeído e a dimetiluréia. Um dos mais comumente utilizados para reticulação do PVA é a dimetiluréia (DMU) (DAS et al., 2011; GIMENES; LIU; FENG, 2007; KARP; HAMERSKI; SILVA, 2017), que promove uma reação de condensação entre seus grupos hidroxila e os grupos hidroxila do PVA (Figura 9) e a formação do filme reticulado.

FIGURA 9 – REAÇÃO DE RETICULAÇÃO ENTRE PVA E DMU.



FONTE: ADAPTADO DE GIMENES et al. (2007).

2.7. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Por meio da revisão bibliográfica pôde-se verificar a importância da dessalinização como alternativa para o aumento da demanda de água potável para a população mundial nas próximas décadas. A literatura também revelou a pervaporação como um método promissor na dessalinização de águas salinas e salobras, principalmente quando membranas de matriz mista são utilizadas. Para a fabricação dessas membranas, sílica e PVA são materiais que combinados apresentaram características e resultados com grande potencial em processos de dessalinização por pervaporação.

Porém, a sílica utilizada em membranas híbridas tradicionalmente é de origem sintética, obtida de precursores com relativa periculosidade. Desse modo, observa-se a importância de estudos sobre o desenvolvimento de membranas de

matriz mista utilizando fontes de sílica naturais (sílica verde), como a casca de arroz, com baixa toxicidade e ecologicamente sustentáveis para a aplicação em processos de dessalinização por pervaporação.

Dessa forma, a utilização da sílica extraída da casca de arroz em membranas híbridas possibilita a aplicação desse resíduo agroindustrial e pode contribuir com a redução do descarte inadequado e do impacto ambiental produzido. Adicionalmente, o aprimoramento de um processo de dessalinização utilizando estas membranas, além de ser sustentável, pode ajudar regiões do país que dependem do processo da dessalinização para o seu desenvolvimento, como é o caso do semiárido nordestino.

Até o momento, não há registro de membranas de matriz mista utilizando materiais reaproveitados em processos de dessalinização por pervaporação. Além disso, observando os trabalhos realizados, nota-se a importância não só do desenvolvimento das membranas, mas de sua aplicação em fluidos reais, como a água do mar, em que pré-tratamentos precisam ser utilizados para posterior dessalinização por pervaporação. Dessa forma, a proposta deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de uma membrana de matriz mista, formada por sílica de casca de arroz e PVA (sílica verde/PVA), para aplicação em processos de dessalinização por pervaporação, bem como a utilização de um fluido real de água do mar para obtenção de água doce ao final do processo de dessalinização.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

Neste trabalho, amostras de casca de arroz foram doadas pela Cooperativa Juriti (Massaranduba, Santa Catarina). No processo de extração da sílica foi utilizado ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (P.A., NEON) durante a lixiviação. Sílica comercial sintética Aerosil® 200 foi doada pela Evonik-Degussa para comparação do grau de pureza com a sílica verde.

Para a elaboração da matriz polimérica da membrana, PVA (>99% hidrolizado, MM = 146.000 – 186.000 g/mol) e dimetiluréia (DMU) (>99%; MM=88,11 g/mol) foram obtidos da empresa Sigma Aldrich. Como suporte poroso das membranas, papel filtro siliconado (1PS) da Whatman® foi utilizado.

Nos experimentos de pervaporação com solução sintética salina como corrente de alimentação, utilizou-se cloreto de sódio (NaCl) padrão analítico da marca NEOM e água deionizada com condutividade de $2,32 \pm 0,37 \mu S/cm$ e pH de $5,76 \pm 0,16$.

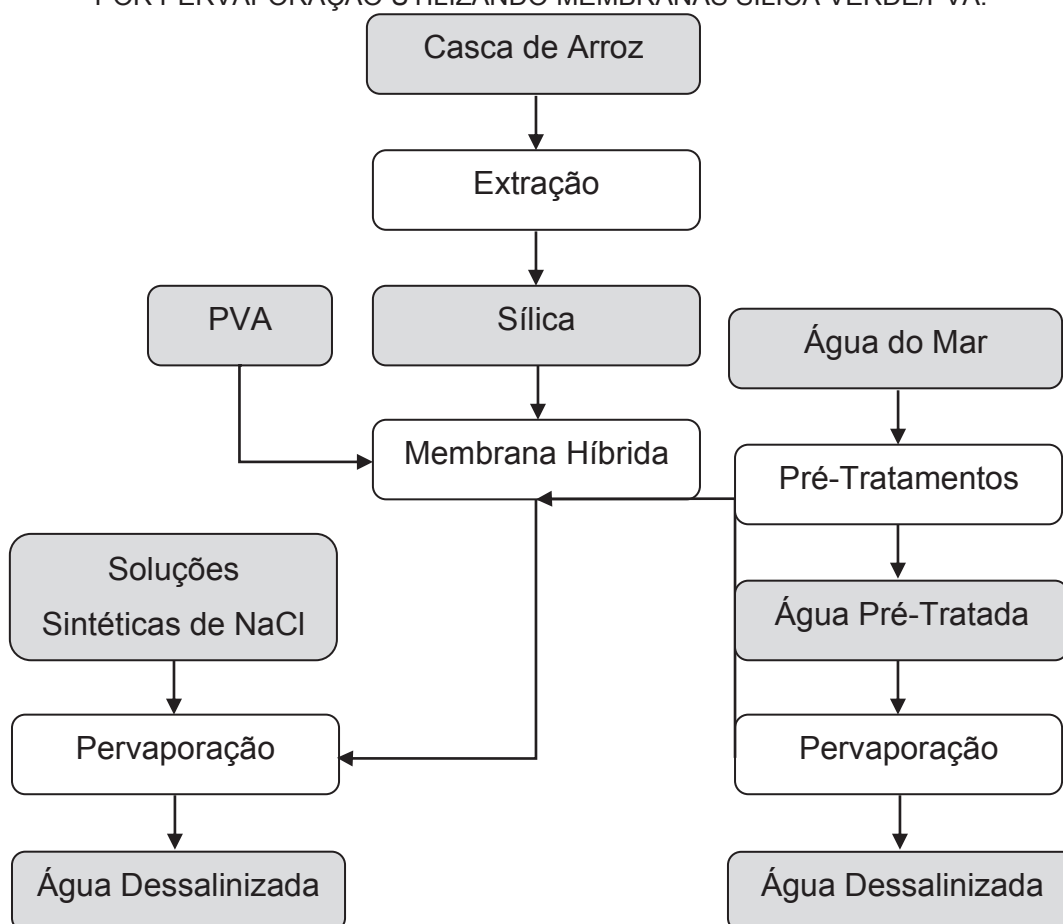
Para o processo de dessalinização com fluido real, água do mar foi obtida no Centro de Estudos do Mar (CEM-Mirassol) da Universidade Federal do Paraná, localizado em Pontal do Paraná (PR). Para as análises de caracterização da água do mar foram utilizados os reagentes fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), fosfato dibásico de potássio (K_2HPO_4), fosfato dibásico de sódio heptahidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$), cloreto de amônio (NH_4Cl), sulfato de magnésio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), pastilhas de hidróxido de sódio (NaOH), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), hidrogenoftalato de potássio (KHP), sulfato de prata (Ag_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) todos da marca NEON, além do reagente de Colilert® e filtro de fibra de vidro 0,45 μm (Marcgerey-Nagel).

Na etapa do pré-tratamento do fluido real com coagulação foi utilizado cloreto de ferro III (P.A., Êxodo) como agente coagulante.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento do trabalho, foram realizadas etapas sequenciais de acordo com a Figura 10. Primeiramente, a sílica foi extraída da casca de arroz em diferentes condições de processamento e sua pureza avaliada. A sílica com maior grau de pureza foi, então, caracterizada pela morfologia, estabilidade térmica, ligações químicas, tamanho de partícula, cristalinidade e área superficial. Essa amostra foi utilizada para fabricação das membranas de matriz mista sílica verde/PVA com diferentes concentrações de sílica. As membranas híbridas obtidas foram caracterizadas quanto à morfologia, cristalinidade, ligações químicas, hidrofilicidade, estabilidade térmica, espessura e rugosidade. As MMMs foram utilizadas em processos de dessalinização de soluções salinas sintéticas, e a membrana com melhor desempenho foi utilizada para pervaporar uma solução real de água do mar pré-tratada.

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DESSALINIZAÇÃO POR PERVAPORAÇÃO UTILIZANDO MEMBRANAS SÍLICA VERDE/PVA.



FONTE: O AUTOR (2019).

3.3. EXTRAÇÃO DA SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

A extração da sílica foi realizada de acordo com um planejamento experimental para obter sílica com alto teor de pureza, de forma rápida. Um planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central foi realizado. A concentração de ácido cítrico no processo de lixiviação e a temperatura de combustão foram atribuídas como variáveis independentes (fatores) do processo de extração (Tabela 7), e a variável de resposta (dependente) foi o teor de óxidos presentes na amostra, incluindo o dióxido de silício, obtidos por Fluorescência de Raios X, técnica descrita no Item 3.4.

TABELA 7– PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^2 PARA EXTRAÇÃO DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ COM TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL.

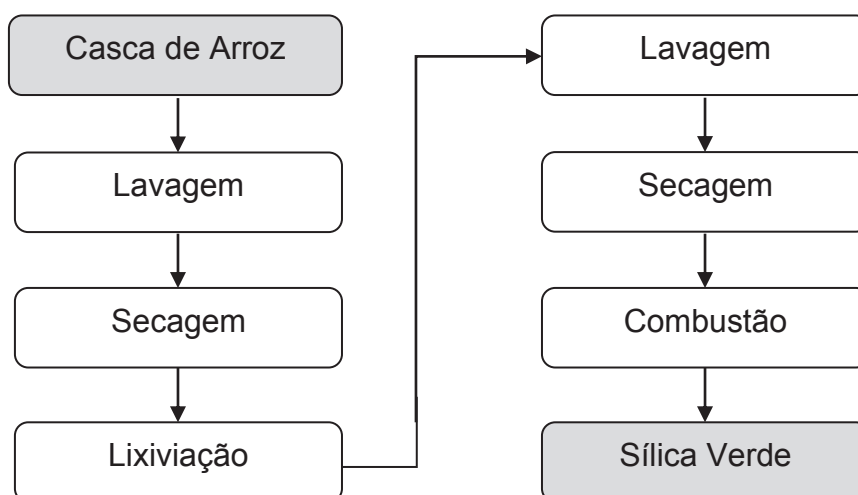
Amostra	Concentração de Ácido Cítrico		Temperatura de Combustão	
	C % (m/v)	Nível	Tc (°C)	Nível
1	0	-1	600	-1
2	10	+1	600	-1
3	0	-1	800	+1
4	10	+1	800	+1
5	5	0	700	0
6	5	0	700	0
7	5	0	700	0

A literatura reporta temperaturas para a queima da casca de arroz entre 600 °C e 800 °C, não abaixo desse valor para que todo o carbono seja eliminado, e nem acima para não aumentar a cristalinidade da sílica e, por isso, essa faixa foi escolhida. Já a lixiviação ácida foi utilizada nas concentrações em que ácidos fortes, como o HCl, são comumente utilizados (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; CHANDRASEKHAR; PRAMADA; MAJEED, 2006; REAL; ALCALÁ; CRIADO, 1996; YALÇIN; SEVINÇ, 2001). Para obter a sílica verde, as etapas do processo aconteceram como mostra a Figura 11.

Para a extração, primeiramente, a casca de arroz foi lavada com água destilada várias vezes para remoção de impurezas e seca a 80 °C por 24 horas em estufa com circulação forçada de ar. As cascas secas foram lixiviadas em solução de

ácido cítrico a 90 °C por 2 horas, seguida por drenagem da solução, lavagem e secagem das cascas. As cascas lixiviadas e secas foram moídas em moinho de bolas e seguiram para o processo de combustão em mufla por 2 horas e a sílica obtida foi passada em peneira de 200 mesh. A concentração de ácido cítrico na solução de lixiviação e a temperatura de combustão variaram de acordo com o delineamento experimental, como apresentado na Tabela 7. A sílica com maior grau de pureza foi submetida às demais análises de caracterização e aplicada nas membranas híbridas.

FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.



FONTE: O AUTOR (2019).

3.4. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA

3.4.1. Rendimento

O rendimento da sílica extraída, em relação à quantidade inicial de casca de arroz, foi determinado pelo método gravimétrico, medindo a massa final de sílica obtida em relação a quantidade de casca de arroz utilizada (Eq. (43)).

$$Rendimento\ de\ extração = \frac{M_{si}}{M_c} \quad (43)$$

Onde M_{si} é a massa de sílica obtida ao final da extração e M_c é a massa de casca de arroz utilizada no processo.

Além disso, para confirmar que a quantidade máxima de sílica foi extraída, a casca de arroz foi submetida a análise termogravimétrica (TGA), aplicando temperaturas de 30 °C a 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min no Laboratório de Central Analítica Multiusuário (CAMULT, UFPR), utilizando o Analisador Termogravimétrico TGA 4000 (Perkin Elmer).

3.4.2. Pureza

A sílica extraída da casca de arroz obtida no planejamento experimental e a sílica sintética Aerosil®200 foram analisadas quanto à pureza para comparação. A pureza da sílica foi determinada a partir da quantidade total de SiO₂ e das impurezas metálicas utilizando o método de Fluorescência de Raio X (FRX) em um Espectrofotômetro EDS 800 HS (Shimadzu), realizado no Laboratório de Manufatura Aditiva e Engenharia de Superfícies (LAMAES – UFPR) e por análise complementar utilizando Difração de Raios X (DRX) (D8 AdVANCE, Bruker), realizado no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI – UFPR), que também foi utilizada para avaliar a cristalinidade das amostras trabalhando com uma radiação CuK α (40 kV e 20 mA) e 2 θ entre 10° e 90°. A amostra de sílica com maior pureza foi avaliada quanto aos demais parâmetros de caracterização.

Com o espectro de Difração de Raios X, também pode ser calculado o Índice de Cristalinidade (IC), proposto por Focher, que mede a cristalinidade das amostras (COSTA; PARANHOS, 2018):

$$IC (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \% \quad (44)$$

Onde I_{002} é a intensidade máxima de espalhamento da sílica a 2 θ =22° e I_{am} é a menor intensidade do valor de espalhamento da fase amorfa a 2 θ =17°.

3.4.3. Morfologia, tamanho de partícula e área superficial

A morfologia foi avaliada pela Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV) (JEOL JSM 6360-LV) e o tamanho das partículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (JEOL JEM 1200EX-II) no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com distribuição de partículas analisada pelo software *ImageJ*.

3.4.4. Área superficial

A área de superfície específica e tamanho de poro foi mensurada pelo método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller, 1938), com curvas de adsorção (20 pontos) e dessorção (20 pontos) empregando Nitrogênio gasoso na superfície da amostra em equipamento Quantachrome Instruments Nova, série 2000.

3.4.5. Análises térmicas e Espectroscopia de Infravermelho

As análises de degradação térmica e ligações químicas realizadas por análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no Laboratório de Central Analítica (UFPR) com o equipamento TGA 4000 (Perkin Elmer), utilizando temperaturas de 30 °C a 90 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por fim, análises de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) foram realizadas na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , utilizando o Espectrofotômetro Termo Científico Nicolet iS10 com acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR) no Laboratório de Controle de Qualidade e Química Farmacêutica (UFPR). Os resultados obtidos a partir das análises de TGA e FTIR foram apresentados juntamente com as análises realizadas com as membranas produzidas para comparação.

3.5. PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS SÍLICA VERDE/PVA

As membranas de sílica verde/PVA foram preparadas utilizando a sílica verde com o maior grau de pureza obtida no planejamento experimental. Para a fabricação das membranas, primeiramente o PVA foi dissolvido em água destilada a 90 °C com agitação por 90 minutos. Separadamente, uma solução aquosa com uma

determinada quantidade de partículas de sílica verde foi colocada em ultrassom a 40 kHz e 40 °C por 40 minutos para obter uma suspensão homogênea. Após a sonificação, a solução de sílica foi adicionada e dispersa na solução de PVA sob agitação por 2 horas a 90 °C. Posteriormente, o agente reticulante DMU foi misturado com a solução de sílica e PVA por 40 minutos. Por fim, a solução foi espalhada no suporte poroso (papel filtro siliconado, Whatman®) e seca por 24 horas a 30 °C em estufa com circulação forçada de ar. A quantidade de sílica adicionada na membrana foi de 0%, 10% e 20% (m/m) em relação à massa de PVA, amostras nomeadas de PVA-Si 0%, PVA-Si 10% e PVA-Si 20%, respectivamente. A membrana PVA-Si 0%, sem sílica, foi chamada membrana de PVA puro.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS

3.6.1. Morfologia

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar morfologicamente a superfície e a seção transversal das membranas e do suporte poroso operando a 5 kV com o Microscópio TESCAN VEJA 3 LMU no Centro de Microscopia Eletrônico da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.6.2. Espessura

A espessura das membranas foi avaliada com um micrômetro (Mitutoyo Products) no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS – UFPR) em mais de dez regiões da membrana para obter seu valor médio.

3.6.3. Rugosidade

A rugosidade superficial foi determinada por Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando o Microscópio Scanning 550 (Agilent) por meio dos parâmetros de média aritmética da rugosidade superficial, S_a , e desvio médio quadrático, S_q , obtidos pelo software Gwyddion. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Biopolímeros (BIOPOL – UFPR).

3.6.4. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros da Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), para determinar as ligações químicas das membranas, foram obtidos utilizando o Espectrômetro Termo Científico Nicolet iS10 com acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR) na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , no Laboratório de Controle de Qualidade e Química Farmacêutica (UFPR).

3.6.5. Difração de Raios X

Os espectros da Difração de Raios X (DRX) das amostras foram obtidos pelo Difratorômetro AdVANCE (Bruker) no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI – UFPR), usando uma radiação Cu K α medida em uma faixa de 2θ entre 5° e 65° operando a 40 kV e 20 mA. O Índice de Cristalinidade das membranas foi calculado de acordo com Narkkun, Jenwiriyakul e Amnuaypanich, (2017):

$$\text{Índice de Cristalinidade} = \frac{A_c}{A_c - A_a} \quad (45)$$

Onde A_c é a área do pico correspondente a região cristalina e A_a é a área do pico da região amorfa.

3.6.6. Análises Térmicas

As Análises Termogravimétricas foram usadas para determinar a estabilidade térmica das membranas utilizando o Analisador Termogravimétrico TGA 4000 (Perkin Elmer) de 30 °C a 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min no Laboratório de Central Analítica (UFPR).

3.6.7. Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato para avaliar a hidrofiliicidade das membranas foram realizadas utilizando uma gota séssil de 15 μL no Tensiometro 15+ OCA (Dataphysics GmbH) em temperatura ambiente no Laboratório de

Biopolímeros (BIOPOL – UFPR). O ângulo de contato (AC) médio foi obtido a partir de oito diferentes regiões da superfície da membrana.

3.6.8. Coeficiente de Difusão, Coeficiente de Sorção e Permeabilidade do NaCl na Membrana

Para medir a difusão do sal na membrana, uma metodologia de dessorção é usualmente utilizada (JU et al., 2010; QIAN et al., 2018; YASUDA; LAMAZE; IKENBERRY, 1968). Para tanto, a membrana foi imersa em uma solução de NaCl a 5% (m/m) por 24 horas, e posteriormente retirada da solução, seca superficialmente com papel toalha e colocada em água deionizada sob agitação a 600 rpm. A análise foi realizada a temperatura ambiente. A condutividade da solução foi mensurada durante a dessorção com um condutímetro, e uma curva de calibração de NaCl foi obtida para a conversão de condutividade em concentração. Uma análise Fickiana da dessorção do soluto na membrana pode ser realizada pela Eq. (46) (JU et al., 2010; LIANG et al., 2018; YASUDA; LAMAZE; IKENBERRY, 1968).

$$D_s = \frac{\pi \cdot l^2}{16} \cdot \left[\frac{d(M_t/M_\infty)}{d(t^{1/2})} \right] \quad (46)$$

Onde D_s ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão do NaCl na membrana, M_t é a massa de sal em determinado tempo, l é a espessura da membrana (cm), M_∞ é a quantidade de massa na solução no equilíbrio e t é o tempo (s).

O coeficiente de sorção do sal (K_s), também chamado de coeficiente de partição, é a razão entre a concentração de sal na membrana e a concentração de sal na solução em equilíbrio dada pela Eq. (47) (NI et al., 2015).

$$K_s = \frac{g \text{ NaCl} / \text{cm}^3 \text{ na membrana}}{g \text{ NaCl} / \text{cm}^3 \text{ na solução de equilíbrio}} \quad (47)$$

A concentração de sal na membrana pode ser mensurada a partir da massa de sal dessorvida do polímero durante a cinética de dessorção realizada, M_∞ , levando em consideração que todo o sal sorvido na membrana inicialmente, foi dessorvido durante essa cinética. Por outro lado, a concentração de sal na solução

de equilíbrio é igual ao da solução a 5% (m/m), utilizada para mensurar o coeficiente de difusão.

Como visto na revisão (Item 2.4.2.), de acordo com o modelo de solução-difusão, a permeabilidade do sal pode ser dada pelo produto entre seu coeficiente de difusão e coeficiente de sorção (K_s) (Eq.(48):

$$P_s = D_s \cdot K_s \quad (48)$$

Onde P_s é a permeabilidade do sal na membrana ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

3.6.9. Coeficiente de Difusão, Coeficiente de Sorção e Permeabilidade da Água na Membrana

Para o cálculo das propriedades de transporte da água, as membranas são deixadas em água até chegarem ao equilíbrio pelo método de sorção, no qual uma amostra de membrana previamente seca e de massa conhecida foi inserida em água deionizada por 48 horas. Posteriormente, o material foi retirado da solução, seco superficialmente com papel toalha e sua massa medida. A absorção de água foi calculada pela Eq. (49).

$$\text{absorção de água percentual} = \frac{m_m^E - m_m^S}{m_m^S} \cdot 100\% \quad (49)$$

Onde m_m^E é a massa de água da membrana entumecida (em equilíbrio), e m_m^S é a massa da membrana seca.

O coeficiente de sorção da água na membrana (K_A), também chamado de solubilidade da água, é representado pela razão entre a concentração de água na membrana (c_A^m) e a concentração de água na solução (c_A) de acordo com a Eq.(50). (XIE et al., 2011a).

$$K_A = \frac{c_A^m}{c_A} \quad (50)$$

A concentração de água na solução é a própria densidade de água (ρ_A , 1 g cm⁻³). A concentração de água na membrana é a massa de água absorvida pela membrana dividida pelo volume total da membrana mais água, que é dada por:

$$c_A^m = \frac{(m_m^E - m_m^S) / \rho_A}{(m_m^E - m_m^S) / \rho_A + m_m^S / \rho^m} \quad (51)$$

Onde ρ^m é a densidade da membrana e ρ_A é a densidade da água.

O coeficiente de sorção, então, se torna a própria concentração de água na membrana, e substituindo a densidade da água:

$$K_A = \left(\frac{m_m^E - m_m^S}{(m_m^E - m_m^S) + m_m^S / \rho^m} \right) \quad (52)$$

A densidade da membrana foi mensurada por método gravimétrico, imergindo uma determinada massa de membrana (m_m^S) em isooctano que foi adicionado até o volume de 10 mL em picnômetro (V_t). A massa de membrana mais isooctano foi mensurada (m_t) e a densidade foi calculada de acordo com a Eq. (53). O isooctano foi utilizado como solvente hidrofóbico por não sofrer sorção na membrana hidrofílica (JU et al., 2010; QIAN et al., 2018).

$$\rho_m = \frac{m_m^S}{V_t - (m_t - m_m^S) \cdot \rho_I} \quad (53)$$

Onde ρ_I é a densidade do isooctano.

A permeabilidade da água na membrana (P_A) foi obtida por meio de um experimento de pervaporação utilizando água deionizada como solução de alimentação. Nesse caso, a Eq. (54) foi utilizada para a obtenção da permeabilidade de acordo com o modelo solução-difusão (QIAN et al., 2018):

$$J_i = \frac{P_i}{l} \cdot c_{i,a} \quad (54)$$

Com o coeficiente de sorção e a permeabilidade, o coeficiente de difusão da água na membrana foi calculado pela Eq. (39) do modelo de solução-difusão.

$$D_A = \frac{P_A}{K_A} \quad (55)$$

Para a comparação da seletividade ideal entre as membranas e sua relação com a permeabilidade da água, a Eq. (27) foi utilizada.

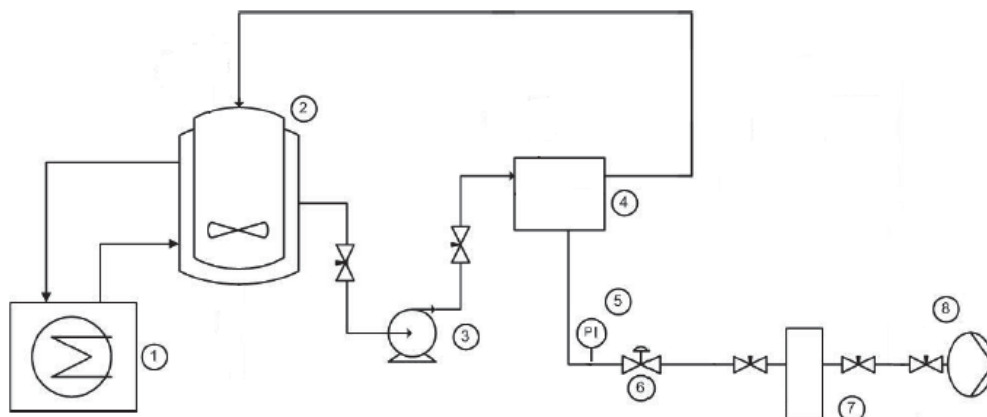
3.7. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA PERVAPORAÇÃO

3.7.1. Unidade de Pervaporação

A unidade de pervaporação do laboratório de Emulsões localizado na Usina Piloto B da Universidade Federal do Paraná (EMULTEC), utilizada em pesquisas anteriores (ALVES, 2018; HERNANDES, 2015; WESCHENFELDER, 2015), foi empregada neste trabalho (Figura 12).

No sistema, a solução de alimentação foi mantida em um tanque de alimentação (2) com temperatura controlada com banho (1) e bombeada (3) para o módulo da membrana de pervaporação (4). Uma bomba de alto vácuo (8) foi utilizada para aplicar vácuo na corrente do permeado, para promover o gradiente de potencial químico através da membrana. O vácuo foi controlado por uma válvula agulha (6) e monitorado por um vacuômetro (5). O permeado foi coletado em frasco tipo *cold trap*, (7) imerso em nitrogênio líquido.

FIGURA 12 – SISTEMA EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO: (1) BANHO COM CONTROLE DE TEMPERATURA; (2) TANQUE DE ALIMENTAÇÃO; (3) BOMBA DE DIAFRAGMA; (4) MÓDULO DA MEMBRANA; (5) VACUÔMETRO; (6) VÁLVULA AGULHA; (7) COLDTRAP; (8) BOMBA A VÁCUO.



FONTE: ADAPTADO DE WESCHENFELDER (2015).

As membranas utilizadas possuem 50 cm² de área efetiva e antes de cada experimento elas foram deixadas em água deionizada por 48 horas para seu intumescimento. No tanque de alimentação foi utilizada uma quantidade de aproximadamente 2 L de solução bombeada a 1,6 L min⁻¹, enquanto a pressão do permeado foi mantida a 1 kPa. Depois de uma hora de processo, admitindo-se regime permanente, amostras do permeado foram coletadas nos tempos de 1, 2, 3 e 4 horas.

3.7.2. Parâmetros da Pervaporação Avaliados: Fluxo, Fator de Rejeição de Sal, Permeabilidade de Água e Energia de Ativação Aparente

O fluxo total do permeado foi calculado medindo a massa (M) do permeado coletado no *cold trap*, o tempo de pervaporação (t) e a área efetiva da membrana (A) de acordo com a Eq. (56).

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (56)$$

O fator de rejeição de sal (R), que indica o quanto a membrana está rejeitando em percentagem determinado componente, foi determinado utilizando a condutividade ($\mu\text{S/cm}$) da alimentação (co_a) e do permeado (co_p), de acordo com a seguinte equação:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{CO_p}{CO_a}\right) \cdot 100\% \quad (57)$$

O fator de rejeição de sal das membranas na pervaporação foi avaliado em relação à concentração de NaCl na pervaporação de águas salinas sintéticas, e em relação aos íons maiores (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+) na dessalinização da água do mar.

Além disso, o fator de separação real (α_{ij}) da pervaporação das soluções sintéticas foi obtido de acordo com a Eq. (58).

$$\alpha_{i/j} = \frac{\frac{x_{i,p}}{x_{j,p}}}{\frac{x_{i,a}}{x_{j,a}}} \quad (58)$$

Onde $x_{i,p}$ e $x_{j,p}$ são as frações do componente i e j no permeado, respectivamente; e $x_{i,a}$ e $x_{j,a}$ são as frações do componente i e j na corrente de alimentação, respectivamente.

Com o valor do fluxo, a permeabilidade da água na membrana foi avaliada de acordo com a Eq. (59).

A energia de ativação aparente do processo foi calculada pela relação tipo Arrhenius entre fluxo e temperatura, como visto anteriormente:

$$J(T) = J^0 \exp\left(-\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (59)$$

3.8. PERVAPORAÇÃO DAS SOLUÇÕES SINTÉTICAS AQUOSAS DE NaCl

As membranas PVA-Si 0%, PVA-Si 10% e PVA-Si 20% foram utilizadas no processo de dessalinização por pervaporação de duas soluções sintéticas salinas. Uma contendo 0,5% de NaCl em água deionizada (m/v) para representar soluções salobras e a outra contendo 3,5% (m/v) de NaCl para representar soluções salinas. Cada solução foi pervaporada com as diferentes membranas nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Essas temperaturas foram utilizadas porque, acima de 70 °C,

membranas de PVA mostram falta de estabilidade (LIANG et al., 2018). A eficiência do processo foi avaliada em termos de fluxo de água, rejeição de sal, seletividade e energia de ativação (Item 3.7.2.).

Os coeficientes de transferência de massa foram calculados pelas Equações (32), (33) e (36), com os coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL (*Non-Randon Two-Liquid*) desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968).

Os parâmetros a , b , c e d da Eq. (37) da correlação de Sherwood foram assumidos como 1/3, de acordo com (DOTREMONT et al., 1994), e o número de Reynolds, para o módulo utilizado no experimento, foi estipulado de acordo com Alves (2018).

3.9. DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

A água do mar foi coletada no litoral do Município de Pontal do Sul – PR (25°39'23"Sul e 48°26'24"Oeste) a 0,5 m de profundidade e 2 metros da praia em galões de 20 litros, totalizando um montante de 140 litros de água do mar. As amostras foram armazenadas em freezer a – 20 °C até a utilização.

Como pré-tratamento inicial, a água do mar foi previamente filtrada com peneira de mesh 200, com abertura de 149 μm (JEONG; VIGNESWARAN, 2013) e, posteriormente, caracterizada de acordo com as análises descritas no Item 3.10. Em seguida ela foi submetida a diferentes pré-tratamentos (Item 3.11.) antes de passar pela dessalinização por pervaporação (Item 3.12.).

3.10. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

A caracterização da água do mar foi realizada pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), realizada em duplicata, além do teor de sólidos totais, sólidos suspensos totais, pH, turbidez, condutividade e sais presentes, realizados em triplicata.

3.10.1. DBO_5

Para a análise de DBO_5 , o método respirométrico ou manométrico OXITOP foi utilizado no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto

(LABEAM - UFPR). Nele, a diferença de pressão causada pelo CO₂ gerado por microrganismos após o consumo de O₂ em 5 dias é medido.

Para a análise um mix de nutrientes foi preparado utilizando uma solução de tampão foi preparada com 8,5 gL⁻¹ de fosfato monobásico de potássio, 21,75 gL⁻¹ de fosfato dibásico de potássio, 33,4 gL⁻¹ de fosfato dibásico de sódio heptahidratado e 1,7 gL⁻¹ de cloreto de amônio. Outras soluções utilizadas foram as soluções aquosas de sulfato de magnésio heptahidratado (22,5 gL⁻¹), cloreto de cálcio (27,5 g L⁻¹), cloreto férrico hexahidratado (0,25 gL⁻¹) e cloreto de amônio (NH₄Cl) (38,2 gL⁻¹) neutralizado em pH para 7. No mix de nutrientes foram utilizados aproximadamente 43% (v/v) da solução tampão e as demais soluções em concentrações igualitárias.

Uma determinada quantidade do mix foi adicionada ao frasco com amostra e pastilhas de NaOH foram inseridas no reservatório do frasco. O sensor OXITOP foi acoplado e as amostras foram deixadas sob agitação por 5 dias a 20 °C quando o nível de DBO foi mensurado (APHA, 2012).

3.10.4. Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e Sólidos Totais (ST)

Na análise de sólidos suspensos totais (SST), filtros de 0,45 µm de fibra de vidro foram utilizados para filtração a vácuo de volumes entre 50 e 200 mL de amostra, e os sólidos retidos foram secos em estufa a 105 °C por 1 hora. A massa retida no filtro é a quantidade de sólidos suspensos totais. Para o cálculo dos sólidos dissolvidos totais, o volume de amostra filtrado, no procedimento anterior, foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas, e a massa da quantidade de sólidos dissolvidos calculada em função do volume de amostra utilizada.

Na medida dos sólidos totais, as amostras foram somente secas em estufa a 105 °C por 24 horas sem nenhum tratamento prévio (APHA, 2012). Essas análises também foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM - UFPR).

3.10.5. Turbidez, pH e condutividade

A turbidez foi determinada através de turbidímetro de bancada (PoliControl, Ap200) que faz uma comparação entre o espalhamento de um feixe de luz que

atravessa a amostra e aquele que atravessa uma solução padrão. Os resultados foram expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) e a calibração feita com soluções padrões de <0,1; 20; 100 e 800 NTU. O pH e a condutividade foram analisados com pHmetro (GEHAKA, modelo PG 1800) e condutivímetro digitais de bancada, com a condutividade expressa de mS/cm a μ S/cm. As análises foram realizadas no laboratório de Emulsões (EMULTEC, UFPR).

3.10.6. Sais

Os sais foram analisados quanto à quantidade dos íons pertencentes à classe dos elementos maiores presentes na água do mar (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+) para o cálculo do fator de rejeição de cada um dos íons pela membrana no processo de pervaporação. A concentração dos ânions SO_4^{2-} e Cl^- foi mensurada por cromatografia iônica utilizando cromatógrafo Thermo Fisher Dionex - Modelo ICS-5000 no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT - UFPR). A análise dos cátions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) utilizando o equipamento Varian 720-ES (Agilent) no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas (UFPR) (LI et al., 2017b; MISHRA; RAMAPRABHU, 2011).

3.11. PRÉ-TRATAMENTOS PARA ÁGUA DO MAR

A água do mar passou por quatro pré-tratamentos diferentes para comparação da qualidade da água obtida entre os processos avaliados (Figura 13). Os pré-tratamentos utilizados foram i) coagulação/sedimentação; ii) filtração granular; iii) coagulação/sedimentação + filtração granular; e iv) microfiltração. Em todos os experimentos, o processo de coagulação foi seguido por uma etapa de sedimentação para a separação sólido-líquido (coagulação).

FIGURA 13 – PRÉ-TRATAMENTOS AVALIADOS PARA A DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR



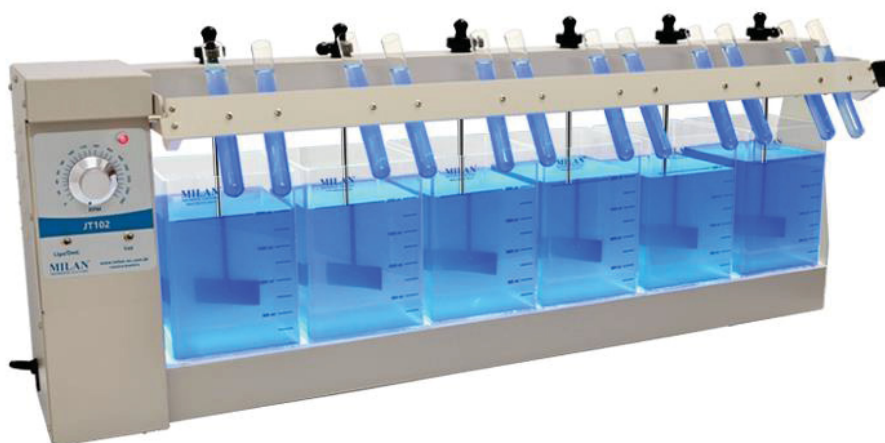
*Água do mar previamente filtrada em peneira de 200 mesh, como mencionado no Item 3.9.

FONTE: O AUTOR (2019).

3.11.1. Coagulação/Sedimentação

A coagulação seguiu a metodologia de Yang e Kim (2009), com algumas modificações. O experimento foi realizado no Laboratório de Catálise e Processos Químicos (LCPQ – UFPR), em Jar Test Modelo JT102/6 (Milan) de 2 litros de capacidade, com 6 provas, como ilustrado na Figura 14.

FIGURA 14 – JAR TEST UTILIZADO NO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO



Fonte: FABRICANTE (MILAN)

O volume de água do mar utilizada em cada prova foi de 1 L, no qual o agente coagulante cloreto de ferro III foi adicionado em diferentes concentrações e pHs. A solução foi agitada por 2 minutos a 100 rpm (72 s^{-1}) para a coagulação, e mais 15 minutos a 40 rpm (24 s^{-1}) para a floculação. Para avaliar o efeito das variáveis independentes, concentração do coagulante e pH da solução, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 4 pontos estrela e triplicata no ponto central, como mostra a Tabela 8.

TABELA 8 – MATRIZ DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL 2^4 PARA A COAGULAÇÃO DA ÁGUA DO MAR.

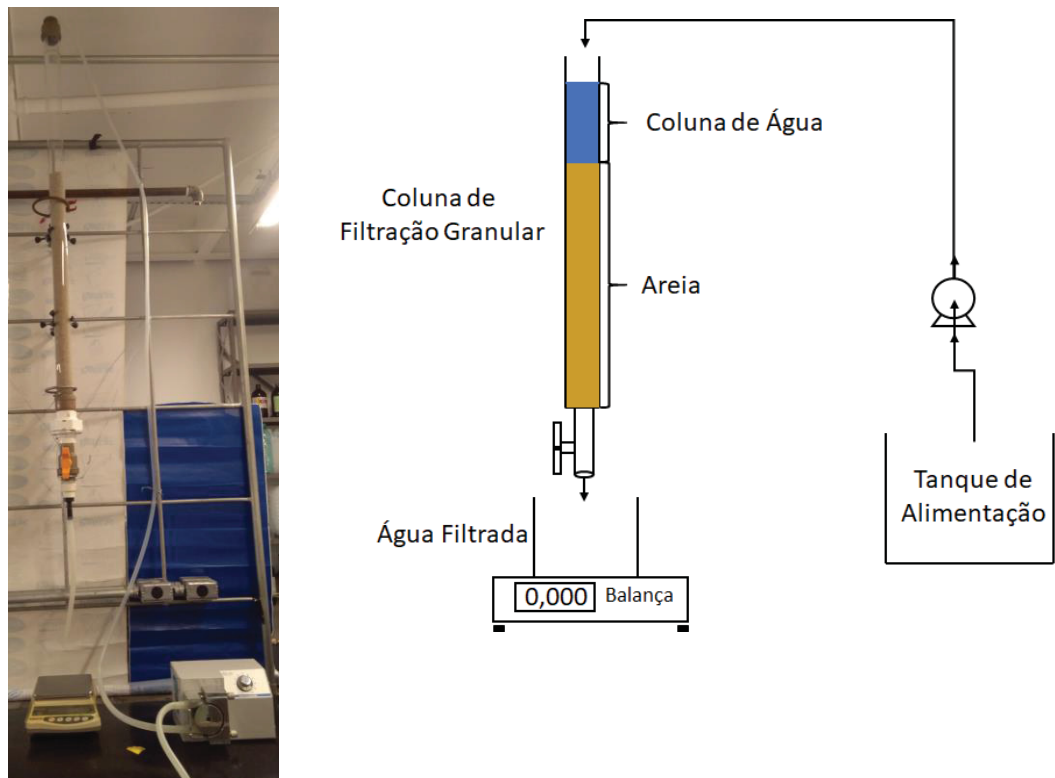
Fatores	Níveis				
	-1.41	-1	0	1	1.41
Coagulante Fe^{3+} (mg L^{-1})	0,095	0,25	0,625	1,0	1,156
pH	5,6	6	7	8	8,4

A sedimentação, realizada após a coagulação/floculação, ocorreu com tempo de decantação de 30 minutos em acordo com a metodologia de (JEONG et al., 2014), em uma taxa de $0,15 \text{ m h}^{-1}$.

3.11.2. Filtração Granular

Para a filtração granular, areia com $d_{90} = 0,46 \text{ mm}$ doada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) foi utilizada como material filtrante em uma coluna com altura de 80 cm e diâmetro de 5 cm (Figura 15). A filtração foi realizada somente por força gravitacional, exercida por uma coluna de 40 cm de água acima da coluna de areia, bombeada por uma bomba peristáltica. A taxa de filtração se manteve entre $0,23$ e $0,70 \text{ m h}^{-1}$, acima do mínimo de $0,1 \text{ m h}^{-1}$ recomendado pela literatura (OLIVEIRA; SCHNEIDER, 2019).

FIGURA 15 – SISTEMA UTILIZADO NO PROCESSO DE FILTRAÇÃO GRANULAR



FONTE: O AUTOR (2020)

3.11.3. Pré-Tratamento por Microfiltração

O sistema de microfiltração (Figura 16) foi utilizado em temperatura ambiente e com membrana de cerâmica multitubular de α -alumina, com $0,44 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro e área efetiva da membrana de $0,06 \text{ m}^2$.

FIGURA 16 – MÓDULO DO PRÉTRATAMENTO DE MICROFILTRAÇÃO



FONTE: SILVA (2009)

O sistema foi otimizado quanto à pressão de operação avaliando como variáveis dependentes o fluxo do permeado e a turbidez. Com a pressão ótima escolhida, foi realizada a cinética do processo em batelada para avaliar seu perfil dinâmico

3.11.3.1. Otimização da Pressão

O ensaio para otimizar a pressão, o processo de microfiltração foi realizado em regime de reciclo total, com o permeado e o retentado regressando ao tanque de alimentação, para que o volume se mantivesse constante (Figura 17). O experimento foi realizado, para cada pressão, por um período de 10 minutos, com coleta de amostra a cada minuto, nas pressões transmembrana de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 MPa. A vazão de alimentação utilizada foi de 1.000 L h⁻¹ para todos os experimentos.

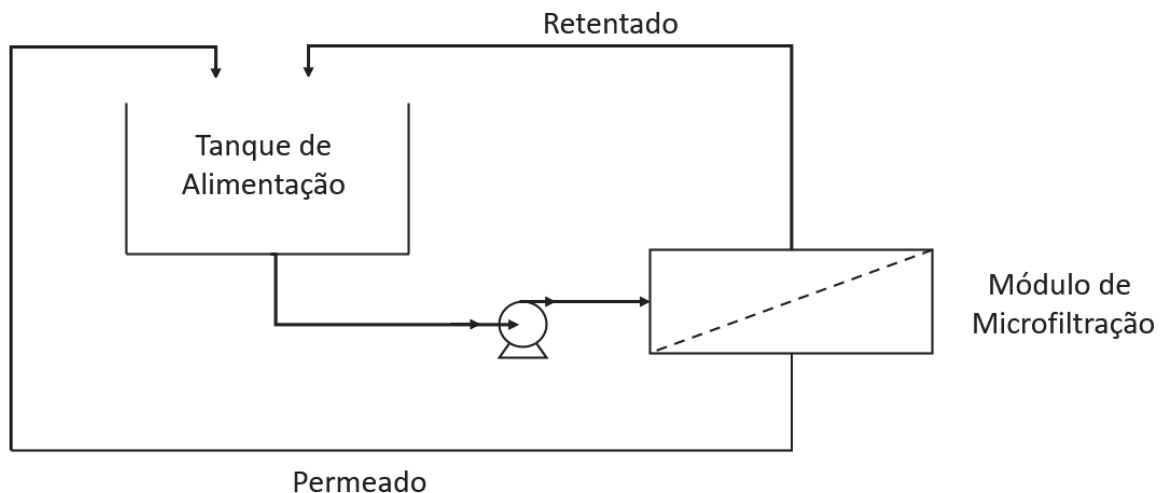
Ao final do processo, o fluxo do permeado foi avaliado em função da pressão transmembrana.

Na pressão ótima encontrada, foram mensurados turbidez, DBO₅, pH, condutividade, sólidos totais e sólidos suspensos totais. O coeficiente de rejeição (Eq. (57)) foi mensurado em função da turbidez, sólidos totais e sólidos suspensos, enquanto o coeficiente de transmitância (T_R) (Eq. (60)), que é dado pela razão entre a concentração do permeado e a do retentado, foi avaliado em relação a condutividade.

$$T_R (\%) = \left(\frac{CO_{s,p}}{CO_{s,r}} \right) \cdot 100\% \quad (60)$$

Onde $CO_{s,p}$ e $CO_{s,r}$ são a condutividade na corrente do permeado e do retentado, respectivamente, e M_a e M_p são a massa do soluto na corrente de alimentação inicial e a massa de soluto na corrente do permeado depois de determinado tempo.

FIGURA 17 - MODO DE OPERAÇÃO DA MICROFILTRAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS DE OTIMIZAÇÃO DA PRESSÃO



FONTE: O AUTOR (2020)

3.11.3.2. Operação em modo batelada

A cinética do processo foi realizada na pressão ótima, com a retirada contínua da corrente do permeado e recirculação do retentado, com vazão de alimentação de 100 L h^{-1} . O tempo total do experimento foi de 16 minutos, com coleta de amostra do permeado de 15 em 15 segundos até o 5º minuto, e de 1 em 1 minuto no restante do experimento.

O perfil dinâmico obtido do fluxo de permeado em função do tempo foi avaliado a partir do modelo de resistência em série (USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2006).

3.11.3.3. Modelo de Resistência em Série

Este modelo ajuda a entender a intensidade com a qual a solução está carregada com partículas, e o modo como essas partículas se comportam no processo. Além disso, o modelo de resistência facilita a adoção do melhor método para limpeza para a membrana. As resistências envolvidas são a total (R_t), a resistência intrínseca da membrana (R_m), a resistência pela formação de *fouling* irreversível (R_f), e a resistência por polarização por concentração mais formação de torta na superfície da membrana (R_p):

$$R_t = R_m + R_f + R_p \quad (61)$$

Para encontrar a resistência total do processo, o fluxo pode ser descrito como a razão entre a pressão transmembrana e a viscosidade da corrente de alimentação (μ^*) multiplicada pela resistência total:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu^* \cdot R_t} \quad (62)$$

A resistência da membrana pode ser calculada por meio do fluxo de água pura (J_A) no processo, que não gera *fouling* ou polarização por concentração:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu_A^* \cdot J_A} \quad (63)$$

Onde μ_A^* é a viscosidade da água.

A resistência ao *fouling* foi calculada na membrana após o processo de microfiltração com água do mar pré-tratada, ou seja, com a membrana “suja”. Nesse processo foi utilizada água deionizada como corrente de alimentação para eliminar a resistência de polarização por concentração.

$$R_f = \frac{\Delta P}{\mu_A \cdot J_A^S} - R_m \quad (64)$$

Sendo J_A^S o fluxo de água na membrana após a microfiltração com água do mar (membrana “suja”). Substituindo as Equações (64), (63) e (62) na Eq. (61), o valor da resistência por polarização foi obtido.

3.11.4. Comparação entre os pré-tratamentos

Para a comparação entres os pré-tratamentos, as amostras de água do mar obtidas foram submetidas às análises de DBO₅, sólidos totais, sólidos suspensos totais, pH, condutividade e turbidez, de acordo com o Item 3.10. O pré-tratamento que obteve a água com parâmetros de qualidade mais adequados foi submetida ao processo de dessalinização por pervaporação.

3.12. PERVAPORAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

A água do mar obtida do pré-tratamento que apresentou a melhor eficiência, em termos das análises realizadas, foi utilizada como corrente de alimentação na pervaporada e comparada à corrente com água do mar bruta. Os mesmos aparatos e condições do Item 3.7.1. foram empregados, com volume de amostra no tanque de alimentação de 2L, utilizando temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Parâmetros de fluxo do permeado, coeficiente de rejeição e energia de ativação foram calculados de acordo com o Item 3.7.2.

3.13. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA

A água do mar dessalinizada foi analisada quanto ao teor de sais, pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, coliformes totais, *E. coli* e condutividade. As metodologias empregadas foram as mesmas abordadas para caracterização da água do mar bruta. Somente sólidos totais, coliformes totais e *E. coli* não foram avaliadas para a água do mar bruta e serão descritas a seguir.

3.13.1. Sólidos totais

Para os sólidos totais, realizados no EMULTEC (UFPR), uma determinada quantidade de amostra de água em cápsula de evaporação, previamente incinerada e pesada, e mantida com a amostra em banho-maria a 150 °C até a evaporação total da fase líquida. A cápsula foi então seca a 105 °C por 45 minutos e pesada novamente para o cálculo da quantidade de sólidos totais por volume de amostra.

Para o cálculo da quantidade de sólidos totais fixos ou inorgânicos, a amostra de sólidos totais contida na cápsula de evaporação foi levada a mufla a 550 °C por uma hora, e sua massa residual, ou seja, os sólidos totais fixos, calculada. A quantidade de sólidos totais voláteis ou orgânicos se dá pela diferença entre os sólidos totais e os sólidos totais fixos (APHA, 2012).

3.13.2. Coliformes totais e *E. coli*.

Para essas análises, o método de Colilert® foi utilizado. Para coliformes totais, o reagente de colilert foi adicionado a 100 mL de amostra e agitado até a dissolução. A mistura foi adicionada à cartela colilert que foi, então, colocada em incubadora a 35 °C por 24 horas. Os resultados para coliformes totais e *E. coli* foram comparados com o padrão em coloração e luz UV, respectivamente. Tanto para coliformes totais quanto para *E. coli* o Número Mais Provável (NMP) por 100 mL de amostra foi computado (NOBLE et al., 2003). Essas análises foram realizadas pelo Laboratório Ambiental e Clínico (TECLAB-PR), com emissão de laudo.

3.14. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas dos resultados da extração de sílica verde, fabricação das membranas e experimentos de pervaporação foram realizados utilizando o software ORIGINPRO 8.6. Análises de Variância (ANOVA) e diferenças entre médias pelo teste de Tukey foram realizadas para avaliar diferenças entre as amostras ou resultados. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi validado pelo teste F, coeficiente de determinação (R^2), desvios entre o valor dos dados pela raiz quadrada média do erro ($RMSE$) (Eq. (65)) e pelo erro médio relativo (P) (Eq.(66)), aleatoriedade dos resíduos e pelo erro paramétrico dado pelo desvio padrão do parâmetro.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_{pred} - y_{exp})^2} \quad (65)$$

$$P = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|(y_{pred} - y_{exp})|}{y_{exp}} \quad (66)$$

Onde y_{pred} é o valor gerado pelo modelo, y_{exp} é o valor experimental e n é o número de amostras.

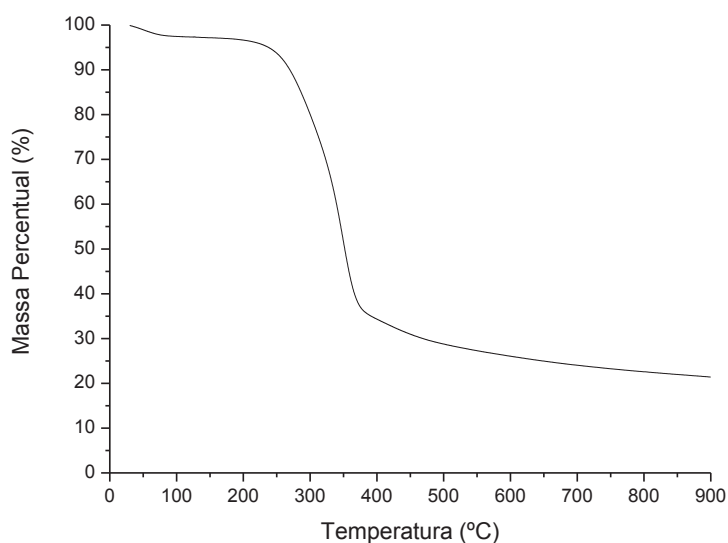
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ

4.1.1. Rendimento

A sílica extraída teve um rendimento médio de $21,7 \pm 3,3\%$ utilizando a análise gravimétrica pela Eq.(43), enquanto a massa residual obtida pela análise de TGA da casca de arroz foi de 21,4% (Figura 18), valores similares aos encontrados na literatura (REAL; ALCALÁ; CRIADO, 1996; YALÇIN; SEVINÇ, 2001). Esse fato demonstra que o processo de extração da sílica conseguiu alcançar o rendimento máximo, extraíndo o que é constituída por sílica e impurezas metálicas,

FIGURA 18 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE CASCA DE ARROZ



4.1.2. Pureza

A pureza da sílica de casca de arroz foi avaliada pelas análises de FRX e confirmada por DRX sob diferentes condições de extração de acordo com o planejamento experimental.

A pureza da sílica verde foi comparada com a sílica comercial Aerosil® 200 pelas análises de FRX (Tabela 9). O desvio padrão da média das amostras do ponto central foi de 0,46% para o dióxido de silício, e menor do que 0,02% para os demais óxidos.

A extração térmica da sílica obtida da casca de arroz obteve mais de 95% (m/m) de SiO_2 para todas as amostras e quase 98% (m/m) para amostras lixiviadas com ácido, mostrando que a lixiviação se faz necessária para aumentar o grau de pureza da sílica. Quantidades similares de dióxido de silício foram obtidas por Sinyoung et al. (2017) a partir de cinzas de casca de arroz (97,1% e 98,9%) usando NaOH para reduzir as impurezas metálicas. Valores ligeiramente maiores (~99%) foram reportados por Bakar et al. (2016), utilizando ácido clorídrico e sulfúrico na solução de lixiviação. Entretanto, essas soluções são muito mais tóxicas e nocivas ao meio ambiente do que o ácido cítrico, considerado um aditivo alimentar seguro (ANVISA, 2019b). Além disso, quando consumido em quantidades adequadas, o ácido cítrico também é conhecido por gerar uma série de benefícios à saúde humana, com sua ação antioxidante, reguladora do pH e inibidora do crescimento de bactérias patogênicas no intestino, o que evidencia sua segurança ao ser utilizado em processos alimentícios (CAO et al., 2020; FRANKEL, 1996).

TABELA 9 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.

Amostras		1	2	3	4	5/6/7*	Aerosil 200
Fatores	Temperatura (°C)	600	800	600	800	700	-
	Ácido Cítrico (% m/v)	0	0	10	10	5	-
Compostos (% m/m)	SiO_2	95,4	95,5	97,8	97,7	97,7	98,4
	Al_2O_3	2,06	1,83	1,52	1,63	1,71	1,60
	CaO	1,46	1,51	0,09	0,13	0,10	-
	P_2O_5	0,303	0,452	0,373	0,359	0,365	-
	MnO	0,224	0,219	0,023	-	-	-
	Fe_2O_3	0,210	0,215	0,081	0,036	0,090	-
	SO_3	0,179	0,149	0,101	0,127	0,200	-
	K_2O	0,097	0,091	0,039	0,041	-	-
	ZnO	0,020	0,022	-	-	0,003	-
	SrO_2	0,002	0,003	-	-	-	-
	CuO	0,000	0,010	0,005	-	-	-

*Valor médio para o ponto central (amostras 5, 6 e 7).

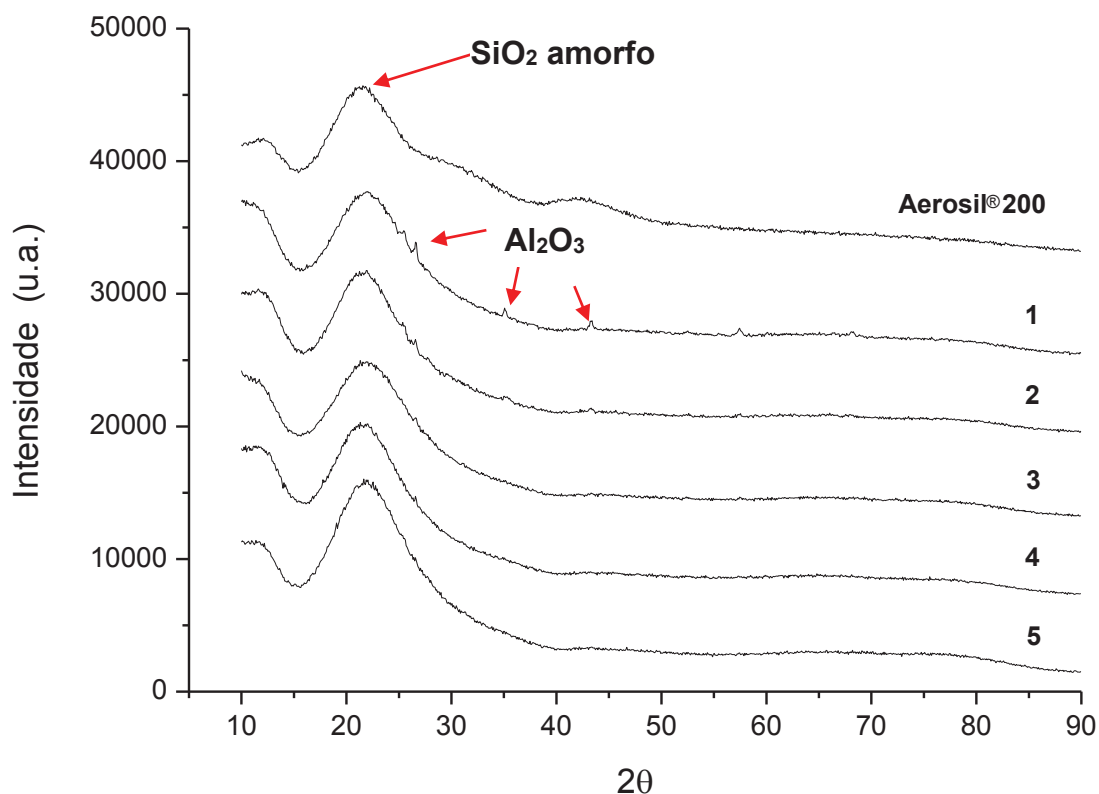
A quantidade de SiO_2 e outros componentes químicos não foi significativamente maior devido a mudanças na temperatura de incineração da casca de arroz. Por outro lado, a quantidade de dióxido de silício aumentou ($p < 0,05$) com o aumento da concentração de ácido cítrico de 0% para 5% no tratamento de lixiviação. Acima desse valor, a concentração de ácido não teve efeito na quantidade

de SiO_2 das amostras ($p>0,05$). O comportamento oposto ocorreu para os óxidos CaO , MnO , Fe_2SO_3 e ZnO devido à redução em sua quantidade com o aumento da concentração de ácido de 0% para 5%. A utilização do ácido cítrico no tratamento de lixiviação aumenta a pureza da sílica porque seus grupos carboxil ($-\text{COOH}$) reagem com os compostos metálicos dos óxidos e formam complexos metálicos que são removidos da casca de arroz. Além disso, a lixiviação ácida antes da queima causa a hidrólise rápida da celulose e hemicelulose, o que aumenta a pureza da sílica extraída (Shen, 2017; Umeba, 2010). O aumento da quantidade de ácido na solução de lixiviação de 5% para 10% (m/v) não aumentou o grau de pureza da sílica ($p>0,05$) provavelmente porque a quantidade adicional de ácido cítrico estava em excesso, e não mais reagiu com as impurezas metálicas.

Na sílica sintética, nenhum óxido além do Al_2O_3 foi encontrado, entretanto a diferença na quantidade de SiO_2 entre Aerosil® 200 e a sílica verde foi menor do que 1%, mostrando que a sílica extraída da casca de arroz é comparável, em termos de pureza, à sílica comercial. Além disso, uma quantidade de apenas 5% (m/v) de ácido cítrico na solução de lixiviação já se mostrou suficiente para promover o efeito desejado no processo de extração.

Nas análises de DRX, os espectros (Figura 19) mostraram um pico amplo e ausência de qualquer pico acentuado a $2\theta = 22^\circ$, evidenciando o estado amorfo do SiO_2 para todas as amostras de sílica verde (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016). Nenhum pico cristalino foi observado na sílica sintética Aerosil® 200, o que também confirmou sua natureza amorfa, como publicado por Singh et al. (2013). Os pequenos picos agudos em diferentes difrações como $25,5^\circ$; $26,6^\circ$; $35,0^\circ$; $43,0^\circ$ e $57,5^\circ$ relacionados com fases cristalinas foram notados principalmente nas amostras de sílica verde sem tratamento ácido (amostras 1 e 2). Essas bandas de difração estão associadas com impurezas metálicas, principalmente à alta concentração de Al_2O_3 (TRUNOV et al., 2005), confirmando que o tratamento de casca de arroz com lixiviação ácida é requerido para obter sílica com alto grau de pureza.

FIGURA 19 – ESPECTRO DE DRX DA SÍLICA SINTÉTICA E SÍLICA VERDE DA AMOSTRA 1: 0% E 600 °C; AMOSTRA 2: 0% E 800 °C; AMOSTRA 3: 10% E 600 °C; AMOSTRA 4: 10% E 800 °C; AMOSTRA 5: 5% E 700 °C PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO E TEMPERATURAS DE COMBUSTÃO, RESPECTIVAMENTE.



Como pôde ser observado, a sílica extraída a 700 °C e 5% de ácido na solução de lixiviação apresentou alta pureza, utilizando uma concentração de ácido cítrico não muito alta e, por isso, foi a escolhida para o desenvolvimento das membranas híbridas sílica verde/PVA.

As demais análises de caracterização foram realizadas somente na amostra de sílica extraída nessas condições. O resultado das análises de TGA e FTIR será apresentado juntamente com os dados obtidos para as membranas no Item 4.2.

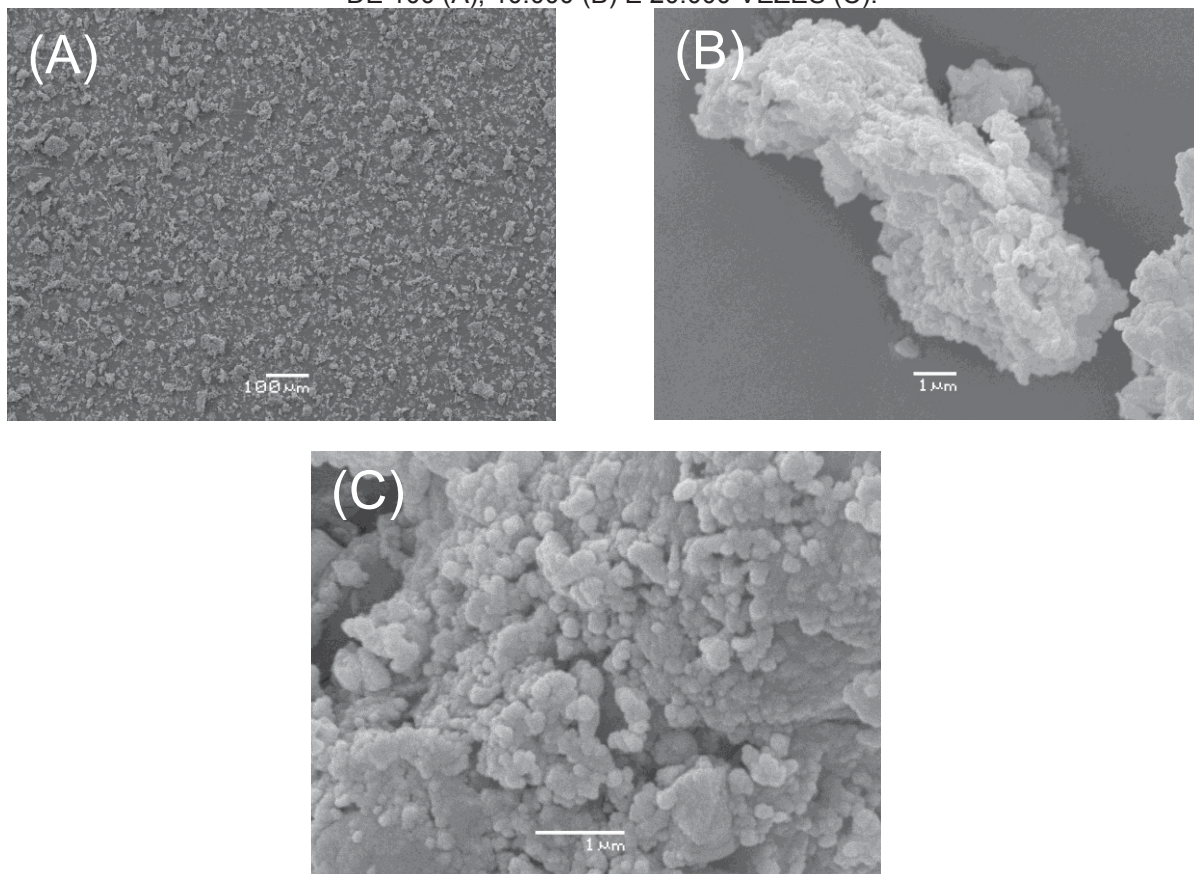
TABELA 10 – ÍNDICE DE CRISTALINIZAÇÃO PARA DIFERENTES AMOSTRAS DE SÍLICA VERDE.

Amostra	Temperatura de Combustão (°C)	Concentração de Ácido Cítrico (% m/v)	Índice de Cristalinidade (%)
1	600	0	31,3
2	800	0	32,9
3	600	10	29,4
4	800	10	37,4
5	700	5	34,6

4.1.3. Morfologia, tamanho de partícula e área superficial

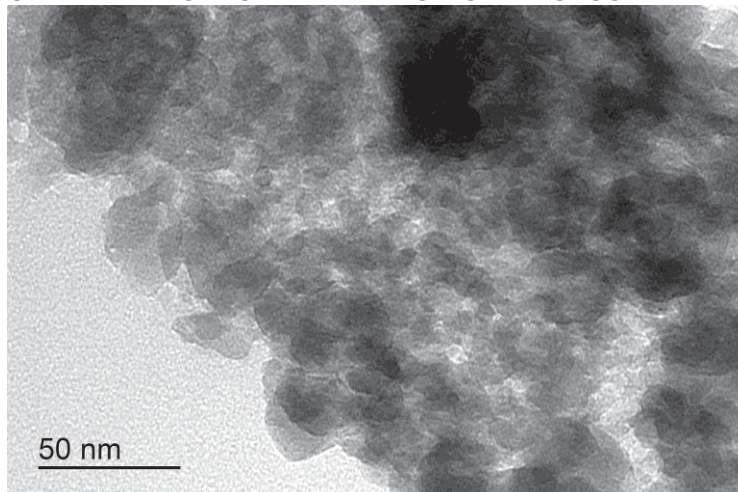
O pó de sílica, obtido da extração da casca de arroz, é composto por partículas primárias que tem a tendência de formar aglomerados, que possuem tamanhos que estão na escala de nanômetros até dezenas de micrômetros, como pode ser visto na Figura 20A. A Figura 20B, por exemplo, revela um aglomerado de partículas com mais de 10 micrômetros, formado por pequenas partículas primárias. Quando a imagem do aglomerado é ampliada, pode-se perceber as partículas primárias de sílica (Figura 20C). A aglomeração dessas partículas durante a formação das membranas pode afetar a fabricação dos filmes, tendo em vista que quanto maior quantidade de partículas de sílica adicionada, maior a tendência à aglomeração. Por conseguinte, quanto mais aglomeradas as partículas, menor é a área livre do SiO_2 que pode realizar a reação com o polímero formador do filme, e mais heterogênea é a formação da membrana híbrida.

FIGURA 20 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM APROXIMAÇÃO DE 100 (A), 10.000 (B) E 20.000 VEZES (C).



As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Figura 21) revelaram uma distribuição de partículas primárias entre 7 e 83 nm, com média de 29 nm. Yalçın e Sevinç (2001), utilizando a mesma metodologia para a avaliação do tamanho de partículas, encontraram uma média no tamanho de sílicas extraídas da casca de arroz de 30 nm.

FIGURA 21 – IMAGENS DE MET DA SÍLICA DE CASCA DE ARROZ.



Já a área superficial, obtida da sílica extraída na condição de maior pureza, foi de $217 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, similar à área da sílica comercial Aerosil® 200, que apresenta aproximadamente de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O valor da área superficial encontrado está dentro da faixa de valores reportados em estudos realizados por Real (1996), que obteve sílica extraída de casca de arroz com área entre 209 e $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Uma maior área superficial é traduzida numa maior quantidade de sítios disponíveis para a reação com o PVA e, dessa forma, resulta numa sílica que possui maior probabilidade de se ligar ao polímero durante sua dispersão na membrana mista. Em outras palavras, uma alta área superficial é desejada para que a produção de membranas sílica verde/PVA seja realizada com sucesso.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS

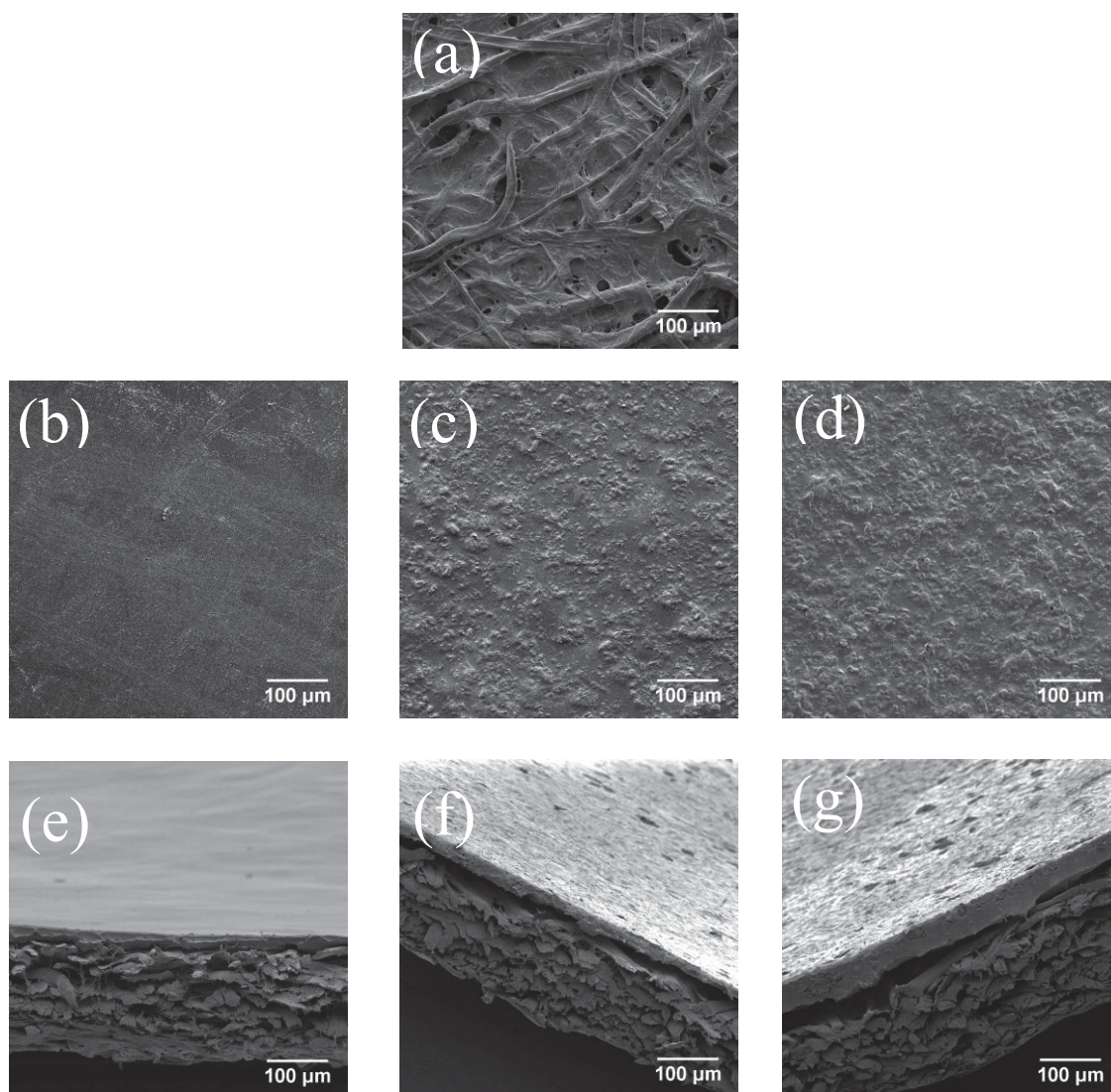
4.2.1. Morfologia e Espessura

O MEV foi utilizado para caracterizar a morfologia das membranas, como mostrado na Figura 22. O suporte da membrana, composto por papel filtro siliconado (Figura 22a), apresentou superfície irregular com inúmeros microporos com

diâmetros que variaram entre 2 e 60 micrometros. Mesmo assim, quando a camada seletiva da membrana foi depositada no suporte, todos os poros foram cobertos e um filme livre de defeitos foi formado na camada seletiva para todas as membranas.

As partículas de sílica verde são pequenas e tem boa compatibilidade com PVA, resultando em uma superfície densa sem defeitos de interface nas membranas híbridas. Membranas de PVA puro (PVA-Si 0%) apresentaram superfície uniforme (Figura 22b), enquanto as membranas híbridas mostraram irregularidades na morfologia de superfície devido ao espalhamento das partículas de sílica através do filme (Figura 22c e d). As imagens de MEV também mostraram que as aglomerações das partículas de sílica foram mais evidentes na amostra PVA-Si 20% (Figura 22d), quando partículas adicionais de sílica foram incorporadas nas membranas de PVA. Como mostra o corte transversal (Figura 22e-g), a camada seletiva foi suficientemente aderida no suporte para todas as amostras.

FIGURA 22 – IMAGENS DE MEV COM APROXIMAÇÃO DE 150 VEZES DA SUPERFÍCIE DO SUPORTE (A) E DAS MEMBRANAS PVA-SI 0% (B), PVA-SI 10% (C) E PVA-SI 20% (D), E SEÇÃO TRANSVERSAL DAS MEMBRANAS PVA-SI 0% (E), PVA-SI 10% (F) E PVA-SI 20% (G).



Os valores da espessura da camada seletiva mensurados por micrômetro foram de $30 \pm 4 \mu\text{m}$ em uma média de todas as membranas. Alguns trabalhos que desenvolvem membranas para dessalinização por pervaporação obtiveram a mesma faixa de espessura (GUO et al., 2006; XIE et al., 2011a). Porém, a maioria dos trabalhos atualmente desenvolve membranas híbridas com valores de espessura muito menores. Qian et al. (2018) e Xie et al. (2014) obtiveram membranas mistas de óxido de grafeno/quitosana e sílica/PVA, respectivamente, para dessalinização por pervaporação com espessura em torno de $10 \mu\text{m}$. Muitas outras pesquisas desenvolveram membranas mistas com espessura da camada seletiva cerca de dez vezes menor, ou até mesmo camadas na casa dos nanômetros (KHOONSAP et al., 2017; LI et al., 2017a; LIN et al., 2012; URAGAMI et al., 2004). A redução na espessura da camada seletiva da membrana faz com que a resistência a transferência de massa dentro da membrana diminua e, assim, o fluxo aumente, já que segundo o modelo de solução-difusão, o fluxo é proporcional ao inverso da espessura (XIE et al., 2011b). Por outro lado, filmes muito finos também são mais propensos a apresentarem defeitos em sua superfície e, por isso, sua reprodutibilidade também é comprometida (SPIRK et al., 2013).

Como visto, as membranas desenvolvidas neste trabalho obtiveram morfologia sem defeitos e valores de espessura dentro do que é encontrado na literatura em trabalhos de dessalinização por pervaporação. Adicionalmente, estudos para avaliar metodologias de fabricação de membranas sílica verde/PVA que reduzam a espessura do filme sem comprometer a estrutura da camada seletiva servem como sugestões para trabalhos futuros.

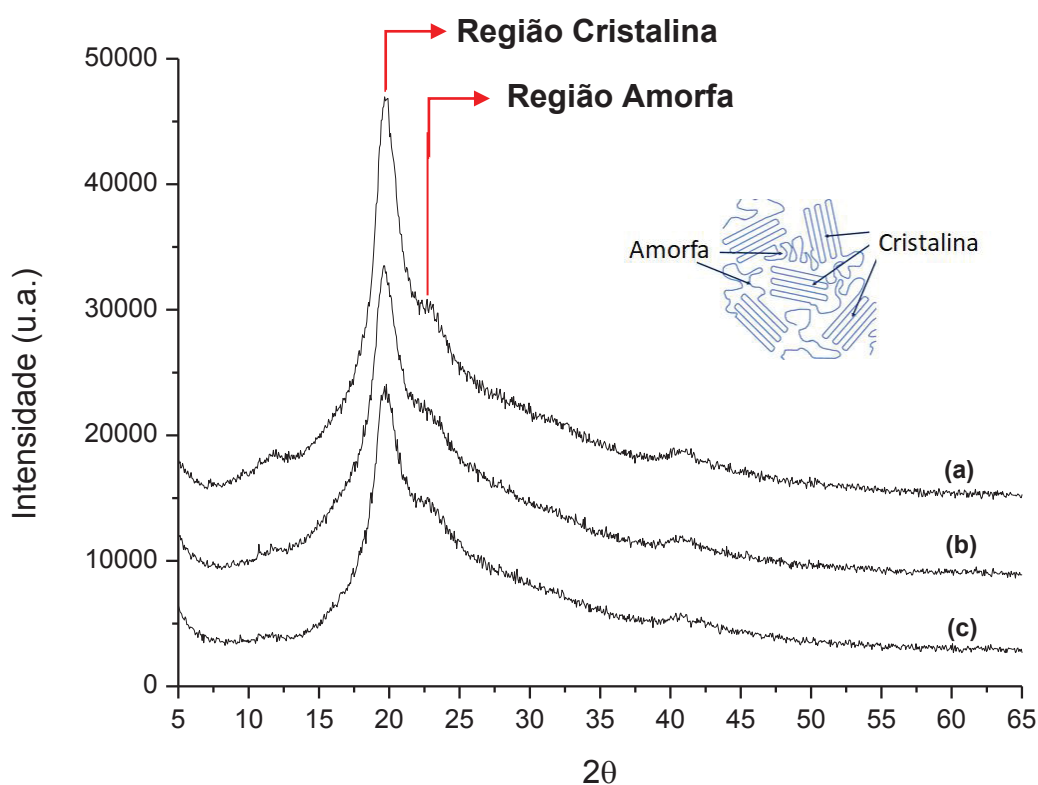
4.2.2. Análises de DRX

Os espectros de DRX mostram o efeito da quantidade de sílica na cristalinidade da membrana de PVA (Figura 23). As membranas de PVA possuem um estado semicristalino devido às interações entre as ligações de hidrogênio e os grupos OH, além de outras interações físicas intensas do polivinilalcool (POPESCU, 2017). Então, todas as amostras apresentam picos a $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=23^\circ$ relacionado às regiões cristalinas e amorfas do PVA, respectivamente (XIA; LI; WANG, 2016).

O Índice de Cristalinidade (IC) das membranas também foi calculado de acordo com a Eq. (45) para determinar sua cristalinidade (NARKKUN;

JENWIRIYAKUL; AMNUAYPANICH, 2017). A adição da sílica verde no filme de PVA reduziu a cristalinidade da membrana PVA-Si 0% de 29,1% para 23,7% e 25,3% nas membranas PVA-Si 10% e PVA-Si 20%, respectivamente. A redução da cristalinidade nas membranas híbridas acontece porque quando a sílica é adicionada ao PVA, as ligações de hidrogênio nas cadeias poliméricas de PVA são trocadas pelas ligações de hidrogênio sílica-PVA, o que reduz a cristalinidade do material. Uma maior quantidade de regiões amorfas nas MMMs provavelmente causa aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, o que tende a aumentar o fluxo do permeado através da membrana híbrida em processos de pervaporação (GUO et al., 2007; XIA; LI; WANG, 2016).

FIGURA 23 – ANÁLISE DE DRX DAS MEMBRANAS PVA-SI 0% (A), PVA-SI 10% (B) AND PVA-SI 20% (C).



Por outro lado, o aumento da carga de sílica no PVA de 10% para 20% aumentou a cristalinidade, indicando que as partículas de sílica adicionais provavelmente se tornaram mais aglomeradas e inibiram a formação das regiões cristalinas do PVA somente de modo parcial, como reportado por Peng et al. (2005).

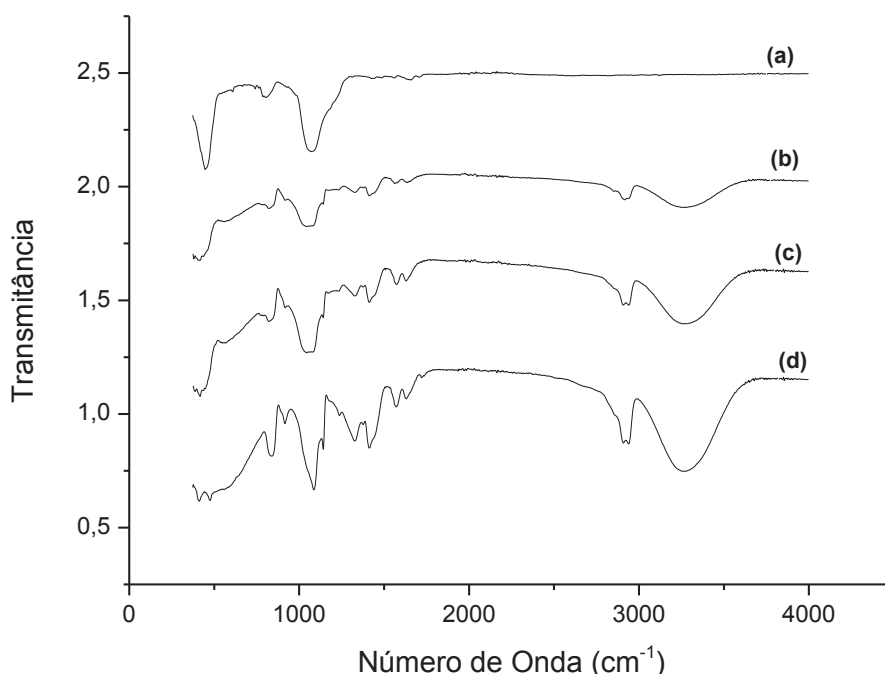
Dessa forma, em relação à cristalinidade que tem impacto no volume livre entre as cadeias da matriz polimérica, a membrana PVA-Si 10% se mostrou mais

adequada por apresentar maior porcentagem de fase amorfa e teoricamente possuir maior volume livre entre as cadeias poliméricas.

4.2.3. Análises de FTIR

As análises de FTIR foram utilizadas para avaliar a presença de grupos químicos presentes nas amostras e interações entre a sílica verde e o PVA das membranas híbridas (Figura 24).

FIGURA 24 - ESPECTRO FTIR DA SÍLICA VERDE PURA (A); MEMBRANA PVA-SI 20% (B); MEMBRANA PVA-SI 10% (C) E MEMBRANA PVA-SI 0% (D).



Os espectros FTIR das partículas de sílica verde mostram os picos característicos atribuídos ao alongamento assimétrico e simétrico dos grupos Si-O-Si a 1070 cm⁻¹ e 803 cm⁻¹, respectivamente (JULLOK et al., 2015).

Já as amostras das membranas apresentaram bandas a 2907 cm⁻¹ e 1413 cm⁻¹ associadas ao alongamento assimétrico e flexão simétrica, respectivamente, dos grupos -CH₂ (NARKKUN; JENWIRIYAKUL; AMNUAYPANICH, 2017). O Espectro IR das membranas também mostrou alongamento das ligações CH a 2938 cm⁻¹ de grupos metileno e vibração de formação e alongamento de grupos CO a

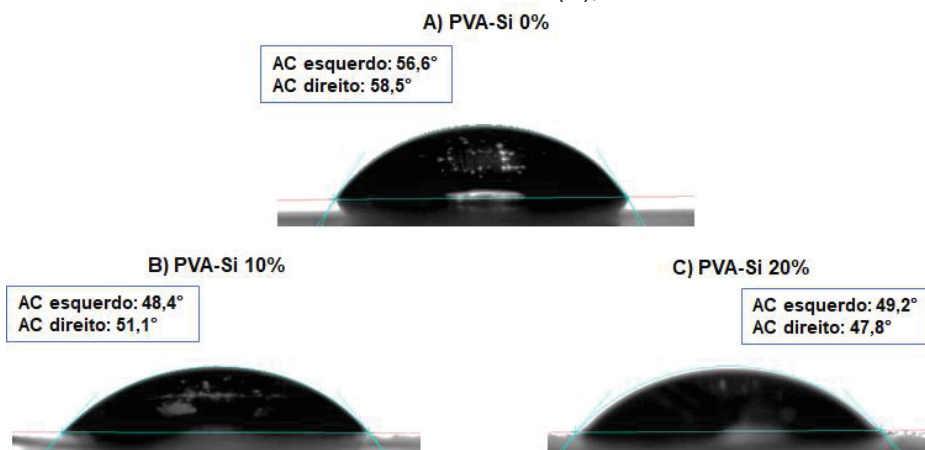
1326 cm^{-1} e 1087 cm^{-1} , respectivamente, além da vibração de alongamento dos grupos C-C (837 cm^{-1}) e C-O-C (1142 cm^{-1}) (GUO et al., 2007; POPESCU, 2017).

O espectro FTIR do PVA também apresentou um pico largo a 3263 cm^{-1} e outros dois picos a 1572 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} atribuídos ao alongamento e vibração dos grupos –OH. A reação de condensação entre os grupos Si-OH hidrolisados da sílica e os grupos –OH do PVA decresceram a intensidade do pico dos grupos –OH com o aumento da quantidade de sílica na membrana híbrida. A banda característica atribuída aos grupos Si-O-C a 1046 cm^{-1} nas membranas híbridas confirmou a reação de condensação entre o grupo álcool do PVA e os grupos silanol da sílica verde para formar ligações covalentes entre sílica e PVA. Essa reação melhora a compatibilidade e a rede de reticulação entre os componentes orgânicos e inorgânicos da MMM. Por fim, as membranas híbridas também apresentaram picos a 820 cm^{-1} e a 1082 cm^{-1} relacionados ao alongamento simétrico e assimétrico, respectivamente, dos grupos Si-O-Si, que são formados pela reação de condensação entre os grupos Si-OH da sílica (PENG et al., 2005a).

4.2.4. Ângulo de Contato (AC)

O ângulo de contato (AC) da membrana é a média dos ângulos da direita e da esquerda da imagem, formados entre a gota de água ultra pura e a membrana, como mostra a Figura 25, que apresenta a imagem de uma medida de cada amostra.

FIGURA 25 – FIGURA DOS ÂNGULOS DE CONTATO FORMADOS ENTRE UMA GOTA DE ÁGUA ULTRAPURA E AS MEMBRANAS PVA-Si 0% (A), PVA-Si 10% E PVA-Si 20%.



Os valores do ângulo de contato da água com a superfície das membranas foram usados para mensurar o nível de hidrofilicidade dos filmes (Tabela 11), já que quanto menor o AC maior a hidrofilicidade (YUAN; LEE, 2013).

TABELA 11 – ÂNGULO DE CONTATO DAS MEMBRANAS.

Membrana	AC (°)	Desvio Padrão (°)
PVA-Si 0%	55,0	1,6
PVA-Si 10%	48,0	1,3
PVA-Si 20%	48,0	2,0

Como esperado, o filme de PVA puro mostrou uma hidrofilicidade característica ($AC < 90^\circ$) devido à alta quantidade de grupos OH. Os valores do ângulo de contato das membranas híbridas foram menores ($p < 0,05$) em relação à membrana de PVA puro, entretanto, os valores se mantiveram constantes com o aumento da sílica de 10% para 20%. A redução no ângulo de contato nas membranas híbridas corresponde a um aumento da molhabilidade e hidrofilicidade das MMMs. A reação de condensação entre a sílica verde e PVA reduz a quantidade de grupos hidrofílicos OH, o que aumentaria o ângulo de contato das membranas híbridas. Entretanto, a sílica é muito hidrofílica e apresenta valores de AC próximos de 0° (WU et al., 2014), indicando que a quantidade de grupos OH da sílica adicionados nas membranas híbridas é maior do que a quantidade de grupos OH eliminados na reação de condensação entre PVA e sílica verde.

Dessa forma, as membranas sílica/PVA mostraram maior hidrofilicidade do que as membranas de PVA puro, assim como reportado por Lin et al. (2012). Quando sílica adicional é introduzida na membrana, de 10% para 20%, provavelmente a maior aglomeração entre suas partículas faz com que seus grupos hidroxila não fiquem tão expostos e a hidrofilicidade da membrana não seja aumentada de forma efetiva.

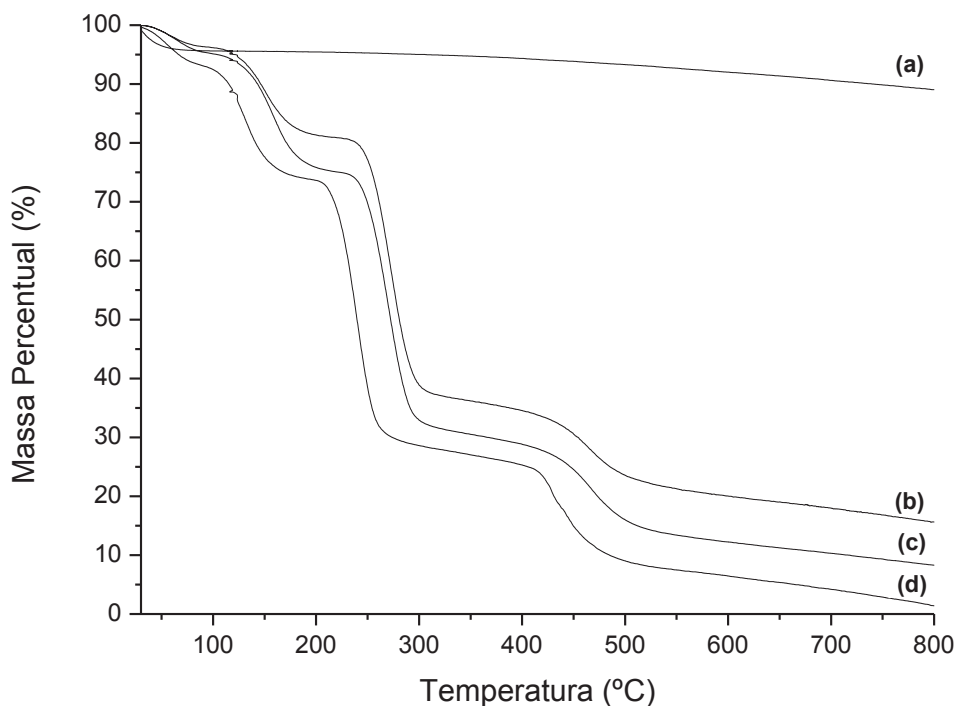
4.2.5. Análises Termogravimétricas (TGA)

Análises termogravimétricas utilizando TGA foram realizadas na amostra de sílica verde e nas membranas desenvolvidas (Figura 26). A sílica perdeu somente pouco mais de 5% de massa durante o aquecimento até os 800°C , provavelmente devido à perda de água e outras impurezas, apresentando alta estabilidade térmica. Por outro lado, os filmes mantiveram menos de 20% de sua massa original e

apresentaram os mesmos estágios de perda de massa. O primeiro estágio em torno de 100 °C e o segundo na faixa de temperatura de 110 °C a 200 °C ocorreram devido à eliminação de água livre e ligada, respectivamente. A terceira etapa de degradação é notável entre 200 °C e 300 °C associada à degradação das cadeias laterais de PVA e à condensação de grupos Si-OH. O quarto e último estágio de 400 °C a 500 °C é o resultado da decomposição térmica das principais cadeias de PVA (GUO et al., 2007).

A temperatura de degradação térmica e a massa residual das membranas aumentaram com o aumento da carga de sílica para todas as etapas de perda de massa, demonstrando uma maior estabilidade térmica das membranas de sílica verde/PVA se comparadas à de PVA puro. As redes de reticulação entre sílica e PVA devem aumentar resistência das membranas híbridas a temperatura devido à alta estabilidade térmica das partículas de sílica como mostrado. Além disso, os valores de massa residual de cada uma das amostras foram similares a massa de sílica adicionada às membranas, aproximadamente 0% para PVA-Si 0%, 10% para PVA-Si 10% e 20% para a membrana PVA-Si 20%.

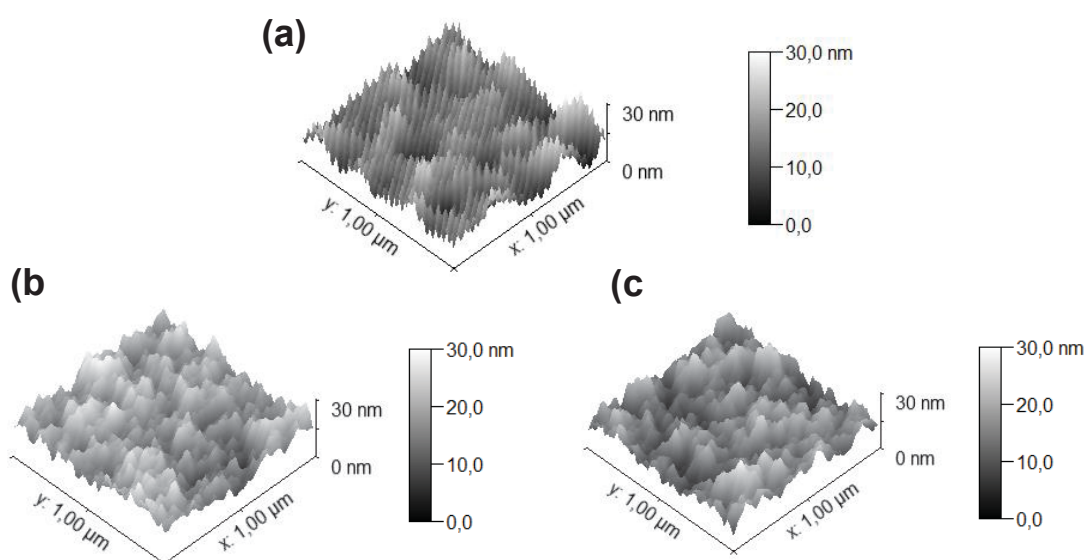
FIGURA 26 - ANÁLISES DE TGA DE SÍLICA VERDE (a) E MEMBRANAS PVA-SI 20% (b); PVA-SI 10% (c) AND PVA-SI 0% (d).



4.2.6. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A MFA foi utilizada para medir a rugosidade da membrana, e a Figura 27 mostra as imagens obtidas em 3D, com as áreas claras correspondendo aos picos e as áreas escuras aos vales. As imagens tridimensionais de MFA indicaram que a reação de reticulação do PVA ocorreu de maneira adequada mesmo com a adição das partículas de sílica verde.

FIGURA 27 - IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DAS MEMBRANAS PVA-Si 0% (a); PVA-Si 10% (b) E PVA-Si 20% (c).



O grande número de picos na superfície das membranas híbridas está relacionado à presença das partículas de sílica que resultaram em uma maior rugosidade superficial da membrana sílica verde/PVA em relação à membrana pura de PVA ($p < 0,05$) (Tabela 12).

TABELA 12 – PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DAS MEMBRANAS.

Membrana	Parâmetros de Rugosidade	
	S_a (nm)	S_q (nm)
PVA-Si 0%	4,19±0,61	5,23±0,74
PVA-Si 10%	6,45±0,26	8,09±0,33
PVA-Si 20%	6,47±0,17	8,10±0,21

De fato, a rugosidade cresceu cerca de 55% para ambos os parâmetros S_a (média aritmética da rugosidade superficial) e S_q (desvio médio quadrático) com a inserção de sílica na membrana de PVA. O aumento da rugosidade nas membranas híbridas aumenta a área superficial da membrana, resultando, provavelmente, em um maior contato entre seus sítios e a corrente de alimentação, o que favorece o fluxo e a seletividade, e melhora a eficiência da pervaporação (PANDEY; SHAHI, 2013). Liu (2018) realizou dessalinização por pervaporação com duas membranas mistas de nitretos metálicos, sendo o tamanho da partícula a única diferença entre as amostras. A membrana com o menor tamanho de partícula apresentou uma maior rugosidade e obteve um fluxo de permeado maior do que a membrana composta por partículas de tamanhos maiores. Os autores relacionaram o aumento do fluxo diretamente ao aumento de rugosidade da amostra. O aumento da quantidade de sílica de 10% para 20% na membrana de PVA não teve efeito significativo para a rugosidade ($p>0,05$), provavelmente porque uma maior quantidade de aglomerados se formou na membrana PVA-Si 20%, o que reduziu o efeito da sílica adicional na rugosidade da superfície.

4.2.7. Coeficiente de Difusão, Coeficiente de sorção e Permeabilidade do NaCl e da Água na Membrana

Os coeficientes de difusão do NaCl e da água para as membranas PVA-Si 0%, PVA-Si 10% e PVA-Si 20%, obtidos pelas Equações (46) a (55), estão apresentados na Tabela 13, assim como suas solubilidades (K) e Permeabilidades (P).

TABELA 13 – PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE ÁGUA E NaCl DAS MEMBRANAS SÍLICA VERDE/PVA.

Membrana	K_a	Água			Sal		
		D_a^a ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	P_a^a ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	K_s	D_s^a ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	P_s^a ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$\alpha_{a/s}^*$
PVA-Si 0%	0,61	4,21	2,55	0,67	0,20	0,13	19,4
PVA-Si 10%	0,64	8,18	5,24	0,74	0,66	0,49	10,7
PVA-Si 20%	0,63	7,45	4,70	0,77	0,51	0,39	12,0

^a $\times 10^6$; *Fator de separação ideal

Observando as membranas de forma individual, o coeficiente de sorção da água (K_a) e do sal (K_s) apresentaram a mesma ordem de grandeza, com valores

ligeiramente superiores para o K_s . A similaridade entre K_a e K_s ocorre principalmente porque os íons Na^+ e Cl^- presentes na solução salina estão solvatados, ou seja, envoltos por uma camada de água e, assim, todo sal sorvido na membrana é considerado solvatado. Dessa forma, a quantidade de sal contida na membrana está diretamente relacionada ao conteúdo de água presente no filme (LONSDALE; MERTEN; RILEY, 1965; XIE et al., 2014; YASUDA; LAMAZE; IKENBERRY, 1968).

Por outro lado, a difusividade da água (D_a) apresentou valores maiores do que a difusividade do sal (D_s) em uma ordem de magnitude, diferença que ocorre provavelmente devido a estrutura da membrana densa da sílica verde/PVA. De fato, as moléculas de água possuem raio de cerca de 0,14 nm e podem facilmente se difundir através das cadeias poliméricas do PVA, que possuem espaços de aproximadamente 0,25 nm (FRANKS, 2000; XIE et al., 2014). Em contraste, os íons, presentes na solução salina, são intensamente solvatados pelas moléculas de água, formando uma camada hidratada, que resulta em raios superiores a 0,30 nm para Na^+ e Cl^- (JARDÓN-VALADEZ; COSTAS, 2004). Assim, diferentemente da água, a movimentação dos íons solvatados dentro da membrana de PVA é restrita, o que resulta em coeficientes de difusão bem menores para o NaCl do que para a água.

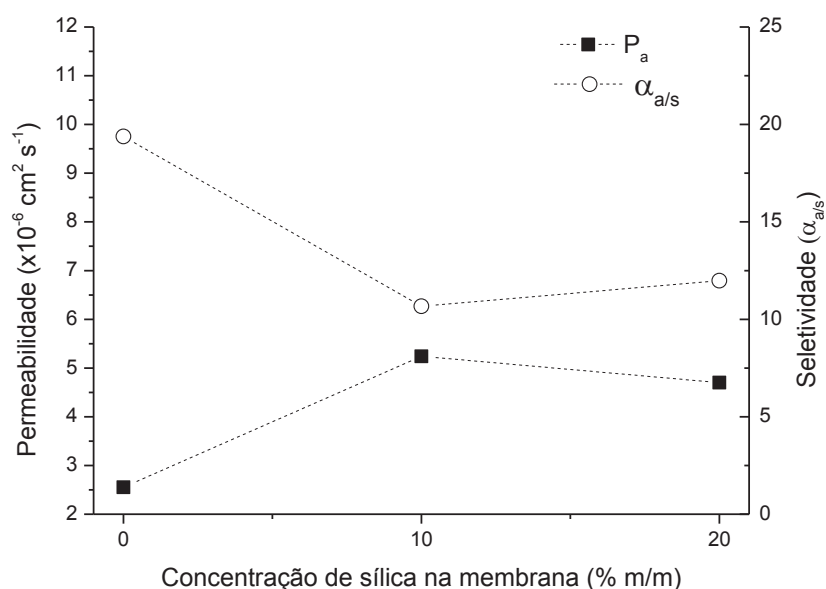
Como os valores de solubilidade para NaCl e água são similares, a alta permeabilidade da água (P_a) em relação ao NaCl (P_s) pode ser atribuída principalmente à diferença de difusividade entre esses dois compostos. Ou seja, a permeação preferencial da água em relação ao sal é causada principalmente devido a maior difusividade da água.

As propriedades de transporte da membrana também foram avaliadas em função da quantidade de sílica. Com o aumento da concentração de sílica, a difusividade e solubilidade da água aumentaram da membrana de PVA puro para a PVA-Si 10% e, depois, teve um pequeno decréscimo para a PVA-Si 20%. Por conseguinte, a permeabilidade da água (P_a) apresentou uma tendência similar. O aumento da quantidade, de sílica de 0% para 10% (m/m), aumenta a hidrofiliabilidade e reduz a cristalinidade da membrana, gerando um maior volume livre entre as cadeias poliméricas, o que provavelmente causa um aumento no coeficiente de difusão da água. Com a adição de mais agente de carga para 20%, como visto no Item 4.1, a sílica começa a se aglomerar mais, aumentando a cristalinidade do filme em relação a membrana PVA-Si 10%. Isso faz com que o volume livre diminua na membrana PVA-Si 20%, resultando em coeficientes de difusão e solubilidade da

água um pouco menores. O coeficiente de solubilidade do sal acompanhou o comportamento da água, já que quanto maior a quantidade de água na membrana, maior a quantidade de sal, como citado anteriormente.

A seletividade ideal ($\alpha_{a/s}^*$) da água em relação ao sal, dada pela relação entre as permeabilidades (Eq. (27)), evidencia que uma pequena quantidade de sal permeia a membrana em relação a quantidade de água, o que se dá principalmente pelas diferenças de difusividade dos compostos. Por outro lado, a seletividade ideal apresentou valores com ordem de grandeza de 10^1 , diferentemente do que ocorreu com a seletividade real calculada para os experimentos de pervaporação, que chegou a ordens de grandezas de até 10^5 , como será vista nas próximas sessões. Isso significa que mais do que as diferenças entre as permeabilidades de sal e água, a maior parte do sal não permeia a membrana devido a sua não volatilidade, como relatado pela literatura (QIAN et al., 2018).

FIGURA 28 – PERMEABILIDADE DE ÁGUA E SELETIVIDADE IDEAL ENTRE ÁGUA/SAL EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA VERDE NA MEMBRANA



A seletividade ideal apresentou comportamento oposto ao da permeabilidade (Figura 28). O aumento da quantidade de sílica na membrana de 0% para 10% ocasionou uma redução na $\alpha_{a/s}^*$, com posterior aumento, quando a quantidade de sílica aumentou de 10% para 20%. Esse é o fenômeno conhecido como *trade-off*, em que seletividade ideal e permeabilidade possuem comportamentos opostos, e é consistente com a teoria do volume livre do modelo

sorção-difusão em membranas não porosas, como é o caso da pervaporação (QIAN et al., 2018).

Para a membrana de PVA puro, a adição de sílica em 10% aumenta o volume livre, o que aumenta o transporte tanto de água quanto de sal na membrana, resultando em um aumento na permeabilidade, mas um decréscimo na seletividade. Com o aumento da quantidade de sílica de 10% para 20%, a agregação das partículas de sílica reduz o volume livre, o que reduz o transporte dos componentes através da membrana e, assim, a permeabilidade. Por outro lado, a redução do volume livre faz com que as moléculas tenham sua permeabilidade reduzida, mas pela diferença de tamanho entre as moléculas, as moléculas de sal reduzem ainda mais sua permeabilidade em relação à água, o que aumenta a seletividade do processo.

Os parâmetros de transporte do sal e da água através da membrana sílica verde/PVA são similares aos reportados na literatura para o poli(óxido de etileno) (JU et al., 2010), poli(éter arileno de sulfona) (XIE et al., 2011a) e óxido de grafeno/quitosana (QIAN et al., 2018).

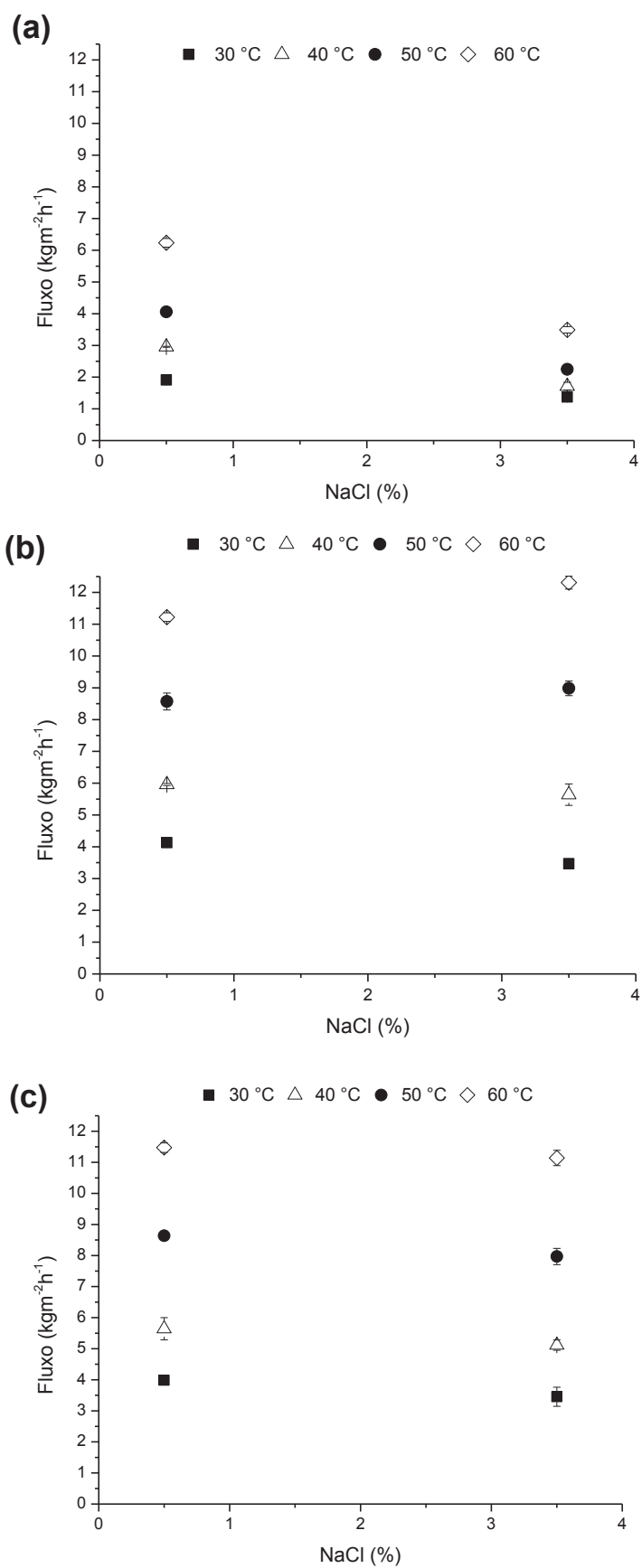
4.3. PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS SINTÉTICAS

A eficiência das membranas de sílica verde/PVA na dessalinização por pervaporação foi mensurada pelos parâmetros de fluxo do permeado e rejeição de sal, observando a influência da quantidade de sal e temperatura de alimentação, além da quantidade de sílica na membrana utilizada.

4.3.1. Efeito da Concentração de Sal na Corrente de Alimentação

O efeito da concentração de NaCl no fluxo do permeado sob diferentes temperaturas de operação é apresentado na Figura 29. O fluxo da membrana pura de PVA se mostrou menor quando a salinidade na corrente de alimentação aumentou ($p < 0,05$) (Figura 29a).

FIGURA 29 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NO FLUXO DO PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA AS MEMBRANAS PVA-SI 0% (A), PVA-SI 10% (B) E PVA-SI 20% (C).



De fato, o aumento da concentração de sal na alimentação gera uma leve redução na pressão de vapor de água na solução, o que reduz a força motriz do processo e, por conseguinte, o fluxo do permeado. A Tabela 14 exemplifica as pressões de vapor de água, calculadas pela lei de Rault, nas condições experimentais utilizadas na corrente de alimentação. Além da influência da pressão de vapor, em altas concentrações de sal, o volume livre da matriz polimérica é reduzido, o que diminui os espaços disponíveis para a passagem de água ((HUTH et al., 2014).

TABELA 14 – PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA EM SOLUÇÃO DE NaCl EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

TEMPERATURAS:			
Temperatura (°C)	Pressão de Vapor (Pa)		ΔP (kPa)
	NaCl % (m/m)		
	0,5	3,5	
30	4225	4185	4
40	7347	7277	7
50	12287	12170	12
60	19839	19651	19

Observando o comportamento da membrana PVA-Si 0%, o aumento da temperatura de alimentação também aumentou o efeito da concentração no fluxo de água, certamente porque a pressão de vapor é exponencialmente proporcional a temperatura (QIAN et al., 2018). Portanto, quanto maior a temperatura, maior o efeito da concentração de sal na pressão de vapor de água na corrente de alimentação (Tabela 14), o que faz com que o fluxo do permeado seja reduzido de modo mais intenso.

Ao contrário da membrana de PVA puro, de modo geral, o fluxo do permeado obtido pelas membranas PVA-Si 10% e PVA-Si 20% não mudou significativamente com o aumento da salinidade ($P > 0,05$), mostrando melhor eficiência das membranas híbridas quando a concentração de sal é aumentada. A maior hidrofilicidade e menor cristalinidade das membranas híbridas, como visto no Item 4.2., provavelmente aumentaram a quantidade de água na matriz polimérica, o que é confirmado pelo maior valor do coeficiente de sorção de água (K_w) nas membranas de matriz mista (Item 4.2.7). Uma maior quantidade de água nas membranas, aumenta o tamanho das cavidades do volume livre entre as cadeias, facilitando o fluxo (HODGE et al., 1996; HUTH et al., 2014). Esses fatores provavelmente resultaram em uma manutenção do fluxo do permeado pelas

membranas híbridas, mesmo quando ocorreu o aumento na concentração de sal em relação a membrana PVA-Si 0%.

Outro fator a ser levado em consideração para a avaliação do desempenho das membranas é a polarização por concentração, e seus efeitos nas resistências do processo, avaliadas pelo modelo das resistências em série (Tabela 15). O aumento da concentração de sal de 0,5% para 3,5%, aumentou a resistência à transferência de massa da água na camada limite (R_l) na solução de alimentação em 15%, o que significa uma redução do coeficiente de transferência de massa nessa fase (k_l). Esse fato pode ser atribuído ao efeito da polarização por concentração próximo à superfície da membrana.

TABELA 15 – COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA ÁGUA A 60 °C PARA AS MEMBRANAS NAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaCl.

Membrana	Concentração de NaCl (% m/m)	k_m^*	R_m^a	k_l^*	R_l^a	k_t^*	R_t^a
PVA-Si 0%	0,5	0,35	287	118	0,85	0,35	288
	3,5	0,20	508	88	1,14	0,20	509
PVA-Si 10%	0,5	0,63	160	118	0,85	0,62	160
	3,5	0,69	145	88	1,14	0,68	147
PVA-Si 20%	0,5	0,64	156	118	0,85	0,64	157
	3,5	0,62	161	88	1,14	0,62	162

*Coeficiente de transferência de massa em $\times 10^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. ^aResistências em s Pa m^{-2} ; k_m – coeficiente de transferência de massa na membrana; k_l – coeficiente de transferência de massa na fase líquida; k_t – coeficiente de transferência de massa total; R_m – resistência a transferência de massa na membrana; R_l resistência a transferência de massa na fase líquida; R_t – resistência a transferência de massa total.

Entretanto, o coeficiente de transferência de massa total (k_t) do processo praticamente não foi afetado pelo k_l . Isso ocorre porque a resistência à transferência de massa na membrana é de cem a quase quinhentas vezes mais alta do que a resistência na camada líquida. A maior facilidade de movimento que as moléculas possuem na solução de alimentação em relação ao polímero, faz com que o fator limitante da transferência de massa seja a membrana. Assim, a resistência da fase líquida, nas soluções salinas sintéticas de NaCl utilizadas, praticamente não contribuiu para a resistência total, ou seja, o impacto causado pela polarização por concentração na transferência de massa da fase líquida não foi significativo para o processo como um todo.

Observando os valores da resistência ao transporte de massa na membrana, k_m , que possui grande influência sobre a resistência total, o filme PVA-Si 0% obteve uma redução de pouco mais de 40% no k_m quando a concentração de sal foi aumentada. A redução no k_m , com o aumento da quantidade de sal na alimentação, pode ser atribuída a redução do volume livre do polímero e a intensificação da polarização por concentração, que reduz a afinidade entre as moléculas de água e a membrana, resultando num aumento da resistência a transferência de massa no filme (AUSTRIA et al., 2019; LI et al., 2017a; LIANG et al., 2015). O decréscimo no valor de k_m e k_l , para o PVA puro, acarretou em um aumento de quase 50% na resistência total do processo.

Por outro lado, a resistência ao transporte de massa total sofreu alterações menores do que 10% com a mudança da quantidade de sal para os filmes híbridos. A redução da afinidade entre as moléculas de água com a membrana, e do volume livre devido ao aumento da concentração de sal, provavelmente foi compensada pela maior hidrofiliabilidade e volume livre das membranas de sílica verde/PVA, o que alterou de forma branda os valores de k_m .

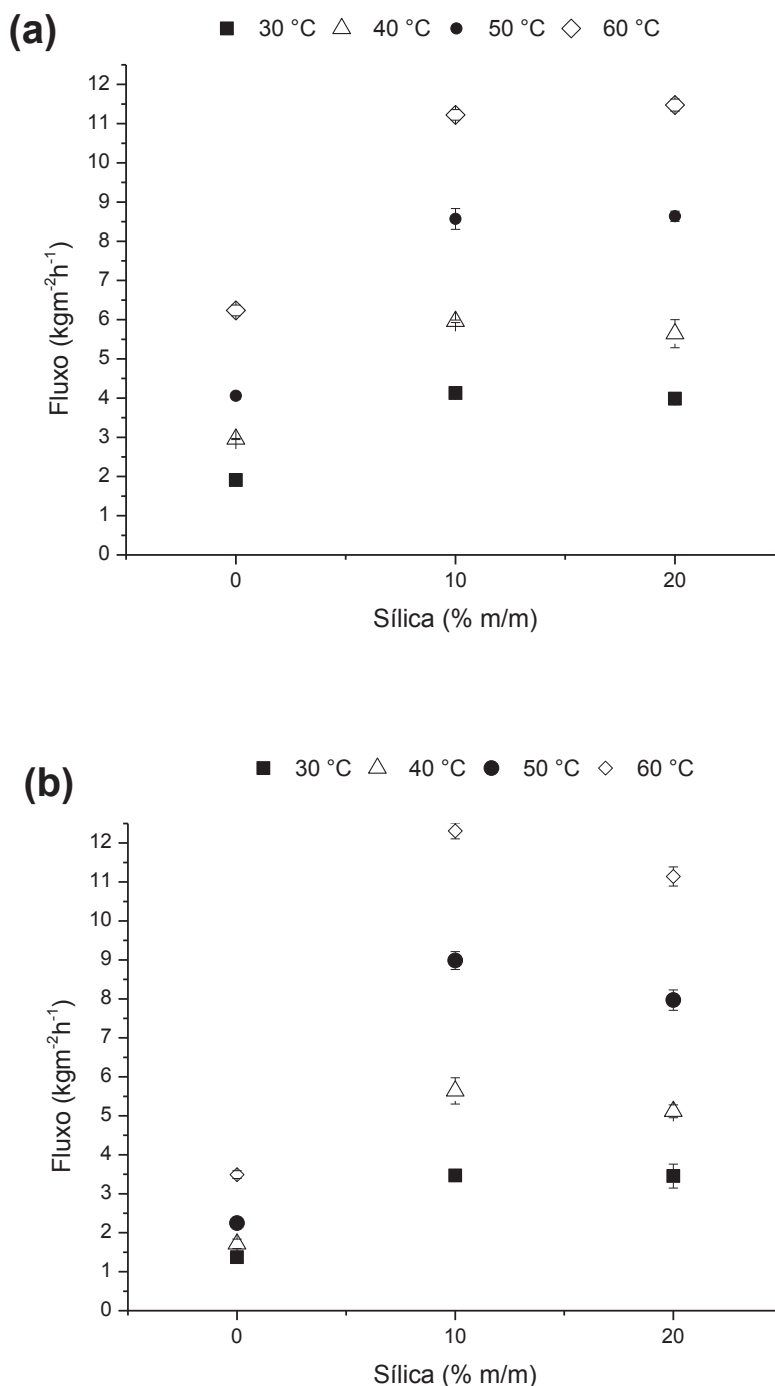
Desse modo, a menor resistência a transferência de massa nas MMMs, provavelmente devido às suas características, compensou o aumento da quantidade de sal na alimentação, fazendo com que o fluxo fosse mantido. Essa se mostra uma enorme vantagem para as membranas híbridas utilizando sílica verde no processo de pervaporação. De fato, o processo mais utilizado atualmente na dessalinização, a osmose inversa, possui um grande aumento energético quando a quantidade de sal é elevada na alimentação, já que a força motriz do processo é a pressão osmótica transmembrana. E, por outro lado, no processo de pervaporação com as membranas híbridas, o consumo de energia e eficiência do processo não foi alterada.

4.3.2. Efeito da Concentração de Sílica Verde na Membrana

A membrana de PVA puro mostrou menor fluxo do permeado que as membranas híbridas, para todas as concentrações sílica na membrana ($p < 0,05$). É possível perceber pela Figura 30 um aumento no fluxo com o aumento da

concentração de sílica na membrana de 0% para 10% que, de modo geral, fica estável com o aumento da sílica de 10% para 20%.

FIGURA 30 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA NA MEMBRANA NO FLUXO DO PERMEADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE 0,5% (a) E 3,5% (b) DE NaCl.



De fato, o fluxo para o PVA puro (PVA-Si 0%) foi menor do que $7 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em todas as temperaturas tanto para a alimentação de NaCl a 0,5% (Figura 30a)

quanto a 3,5% (Figura 30b). Por outro lado, as membranas híbridas PVA-Si 10% e PVA-Si 20% nitidamente obtiveram fluxos maiores do que o PVA puro ($p < 0,05$), alcançando valores de aproximadamente $11 \text{ kgm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em certas condições, indicando uma melhora significativa na eficiência de pervaporação das membranas de PVA quando a sílica verde é incorporada.

A incorporação de sílica no filme de PVA aumenta a área de contato (rugosidade) e a hidrofiliidade das membranas, favorecendo a sorção de água em sua superfície. Além disso, a introdução das partículas de sílica nas membranas de PVA reduziu seu grau de cristalinidade, resultando em um maior volume livre, que aumenta a difusividade através da membrana. Essas melhorias provavelmente são responsáveis pelo aumento da eficiência da dessalinização por pervaporação.

As membranas PVA-Si 10% e PVA-Si 20% não tiveram diferença significativa no fluxo do permeado ($p > 0,05$) que pode ser atribuído aos valores similares nos parâmetros de caracterização da membrana (hidrofiliidade e rugosidade). O maior valor de fluxo alcançado na corrente do permeado foi de $12,3 \text{ kgm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ utilizando a membrana PVA-Si 10%, enquanto uma tendência de queda ocorreu quando a quantidade de sílica passou de 10% para 20% na membrana, sob as mesmas condições de processo. O aumento na cristalinidade da membrana com o aumento da concentração de sílica de 10% para 20% prova que, com mais partículas e maior tendência a formação de aglomerados, somente quebras parciais nas ligações das regiões cristalinas do PVA ocorre, o que provavelmente reduz o volume livre e, por conseguinte, a difusão de água na membrana, assim como o fluxo do permeado (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; XIE et al., 2011b).

Incorporando GPTMS (3-Glicidiloxypropiltrimetoxisilano) na membrana de PVA, Peng et al. (2006) reportaram um aumento no raio das grandes e pequenas cavidades de volume livre somente na membrana com baixa concentração de sílica. Os autores observaram que, adicionando uma alta quantidade de GPTMS, o raio das cavidades grandes de volume livre se manteve constante, enquanto o raio das pequenas cavidades se reduzia, causando um declínio no volume livre total do filme, o que diminuiu o fluxo do permeado.

Xie e Hoang et al. (2011) estudaram a influência de sílica sintética em PVA no fluxo do permeado durante a dessalinização por pervaporação. Em seu trabalho, eles também reportaram o aumento do fluxo do permeado com o aumento da concentração de sílica de 0% para 10% e uma redução do fluxo quando uma

quantidade de sílica acima de 10% foi adicionada a membrana, fato também atribuído ao impacto negativo da alta quantidade de sílica no volume livre.

4.3.3. Efeito da Temperatura na Corrente de Alimentação

A variação do fluxo do permeado em função da temperatura da corrente de alimentação pode ser observado na Figura 31. Para todas as membranas e concentrações de sal na alimentação, o fluxo do permeado aumentou com o aumento da temperatura de 30 °C para 60 °C com em torno de 200%, para todos os testes de pervaporação. Isso acontece porque um aumento da temperatura na solução de alimentação aumenta a energia cinética das moléculas de água e das cadeias poliméricas, facilitando a difusividade através da membrana, o que aumenta o fluxo do permeado. Além disso, como visto na Tabela 14, altas temperaturas causam um aumento na pressão de vapor da água no lado da alimentação resultando em um aumento da força motriz através das membranas (HUANG; FENG, 2018).

FIGURA 31 – FLUXO DO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES MEMBRANAS E CONCENTRAÇÕES DE SAL NA ALIMENTAÇÃO ESTUDADOS.

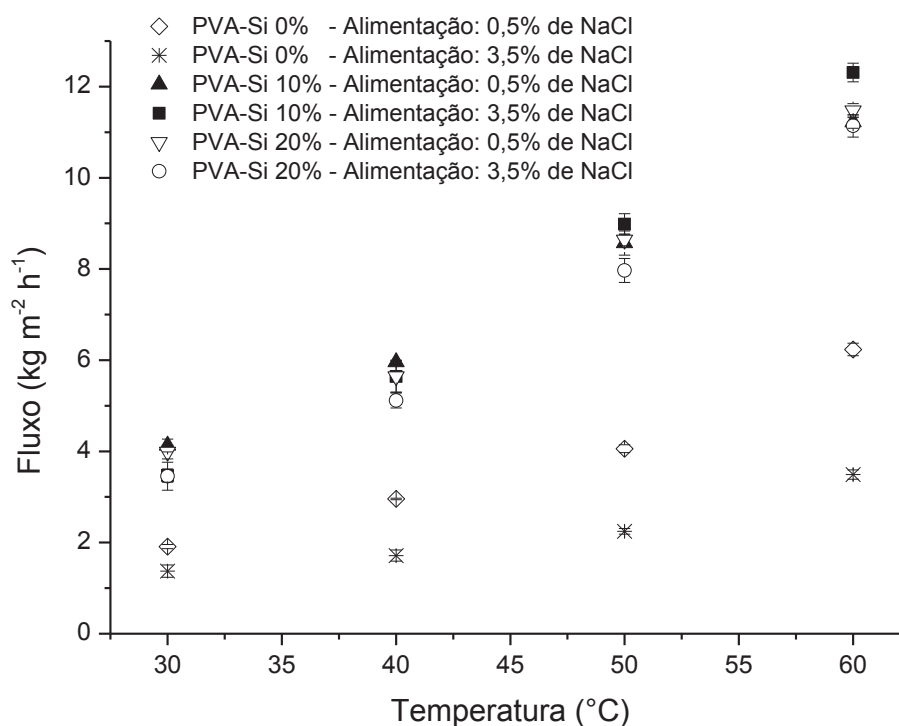
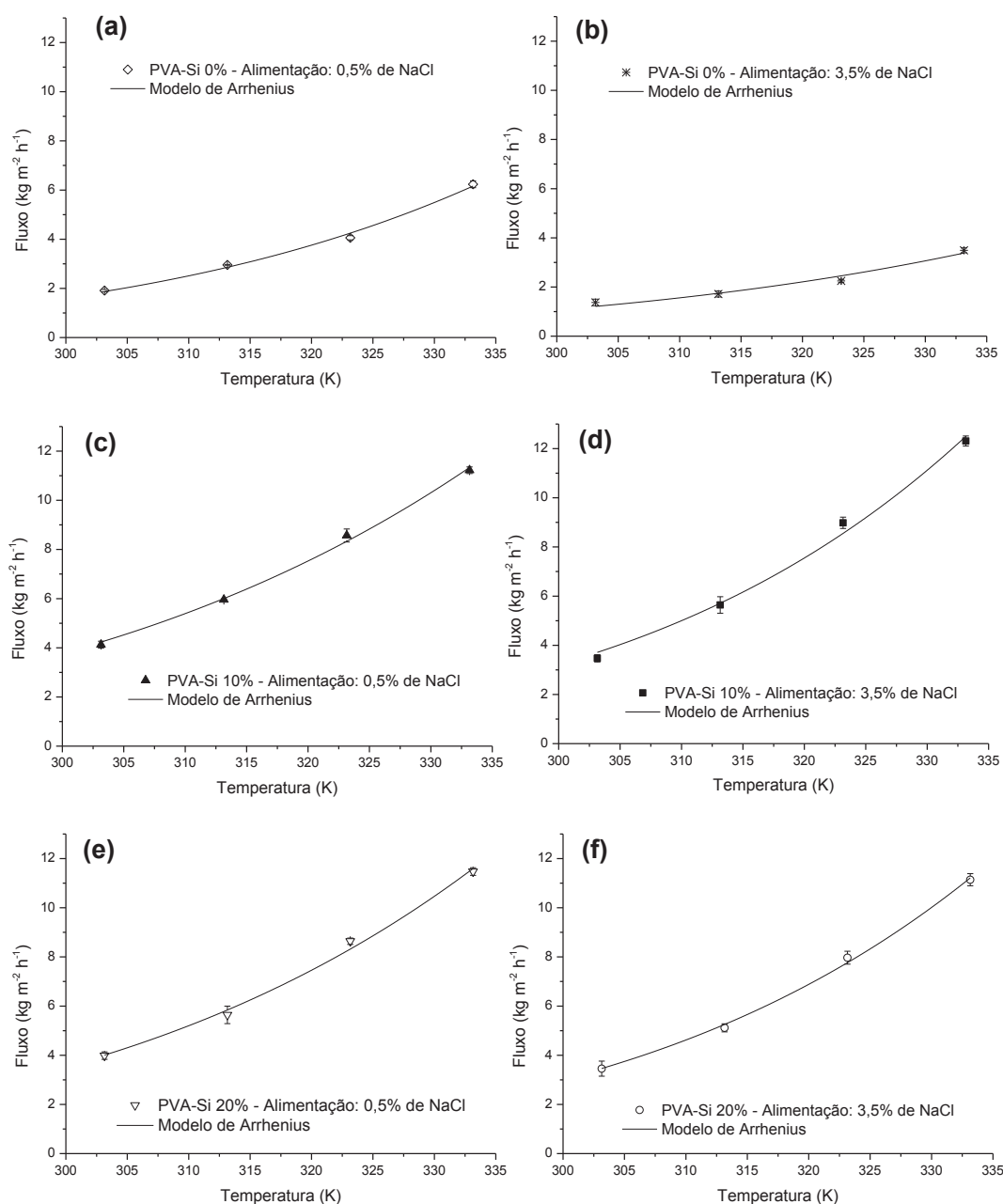


FIGURA 32 – AJUSTE NÃO LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS DO FLUXO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A MEMBRANA PVA-Si 0% A 0,5% (a) E 3,5% (b) DE NaCl; MEMBRANA PVA-Si 10% A 0,5% (c) E 3,5% (d) DE NaCl; MEMBRANA PVA-Si 20% A 0,5% (e) E 3,5% (f) DE NaCl.

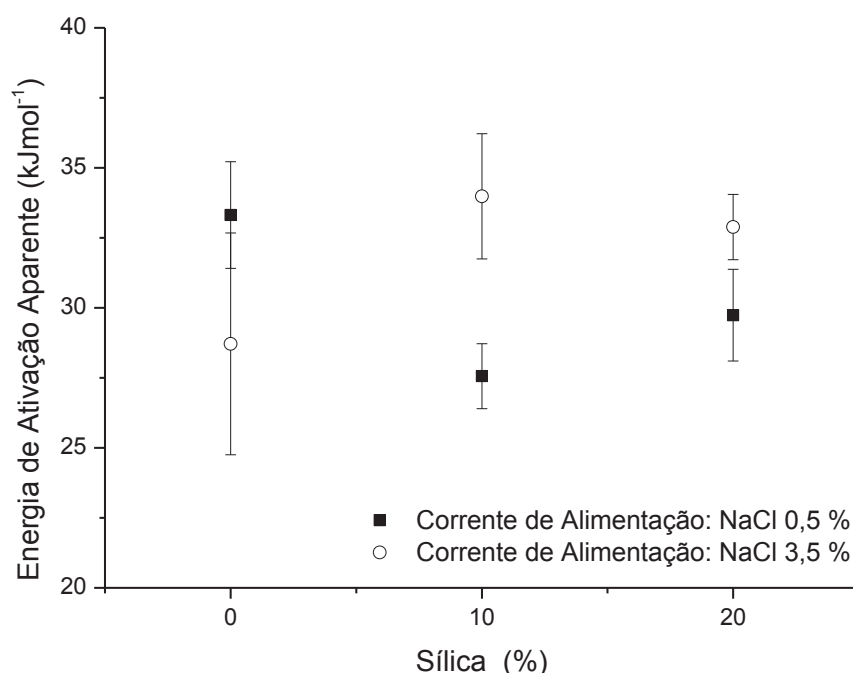


A equação de Arrhenius (Eq. (59)) utilizada para prever os valores de fluxo em função da temperatura mostrou um ajuste não linear satisfatório para todas as condições de processo utilizadas (Figura 32). Os modelos foram estatisticamente significantes ($p < 0,05$) pelo teste F e os valores de R^2 obtidos foram maiores do que 95%, indicando alta correlação com os dados experimentais. Os desvios pelo Erro

Médio Relativo (P) foram menores do que 5%, a não ser para a membrana PVA-Si 0%, com alimentação de 0,5% de NaCl, em que esse valor foi de 6,5%. Além disso, os valores da raiz quadrada média do erro (RMSE) entre o fluxo experimental e o predito foram menores do que $0,3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e os resíduos se mostraram aleatórios, comprovando a validade do ajuste do modelo aos dados.

A energia de ativação aparente da pervaporação mede a energia consumida pelas moléculas para iniciar o processo de transporte através da membrana. Então, quanto maior a E_a , teoricamente maior a dificuldade de difusão das moléculas através da membrana. A Figura 33 mostra os parâmetros de energia de ativação aparente obtidos e seus respectivos erros paramétricos.

FIGURA 33 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTES COMO FUNÇÃO DA CARGA DE SÍLICA NA MEMBRANA DE PVA PARA 0,5% E 3,5% DE NaCl NA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.



Pode ser observado que as E_a mostraram altos valores com o aumento da concentração de sal na corrente de alimentação para as membranas de PVA-Si 10% e PVA-Si 20%. A alta salinidade causa redução na pressão de vapor, resultando na redução da força motriz do processo, o que pode causar a redução da difusividade das moléculas através da membrana e aumentar a energia de ativação aparente, como reportado em outros trabalhos (CHAUDHRI; CHAUDHARI; SINGH, 2018; WU et al., 2018).

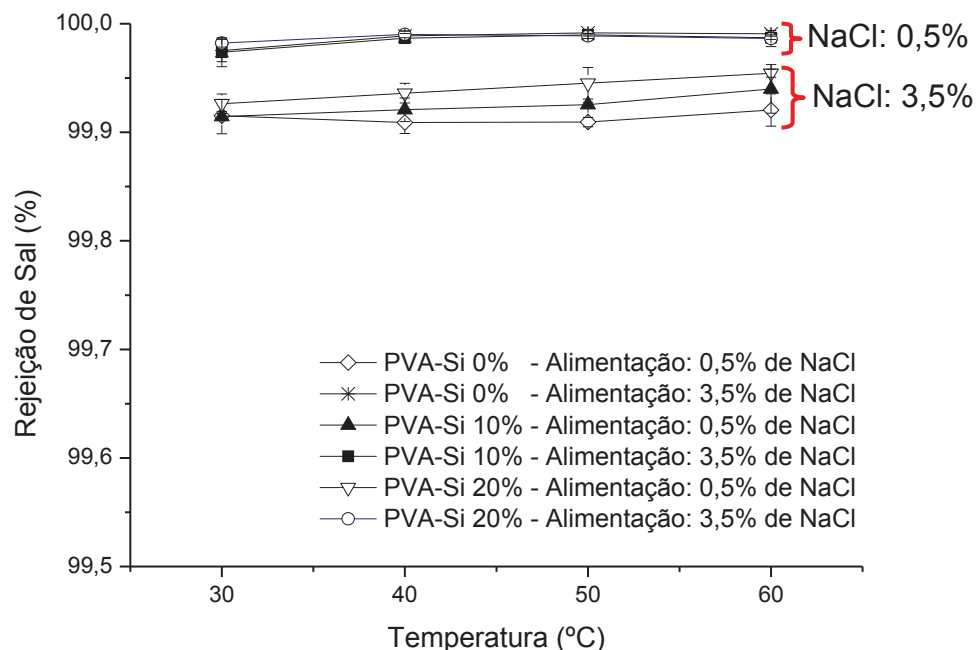
Por outro lado, como visto anteriormente, mesmo com energias de ativação aparentes mais altas para correntes de alimentação com maior salinidade, as membranas híbridas não obtiveram seu fluxo significativamente reduzido ($p < 0,05$) (Figura 29). Como citado, esse comportamento ocorre provavelmente porque a redução da força motriz do processo e o aumento da energia de ativação gerada pela alta salinidade são compensados pela maior hidrofilicidade, área superficial e menor cristalinidade das MMMs. Já a membrana de PVA-Si 0% não apresentou diferença significativa na energia de ativação aparente do processo entre a concentração de NaCl de 0,5% e 3,5% ($p > 0,05$) provavelmente devido ao alto desvio do parâmetro nessas condições.

Não houve diferença significativa entre a energia de ativação aparente do transporte de água entre as membranas sob a mesma concentração ($p > 0,05$), exceto entre a membrana de PVA-Si 0% e PVA-Si 10% a 0,5% de salinidade ($p < 0,05$). O menor valor de E_a de $27,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a membrana PVA-Si 10% comparada com $33,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a membrana de PVA-Si 0% a 0,5% de concentração de sal na alimentação, faz com que a energia inicial para que o transporte ocorra seja menor na membrana com 10% de sílica.

4.3.4. Efeito das Condições do Processo na Rejeição de Sal pelas Membranas

A Rejeição de Sal (R) das membranas foi maior do que 99,9% para todos os experimentos (Figura 34). Os valores de R foram maiores a 3,5% do que a 0,5% (m/v) de NaCl na solução de alimentação ($p < 0,05$), enquanto não houve diferença na rejeição de sal entre as membranas para uma mesma temperatura, ou mesmo entre as temperaturas para uma mesma membrana ($p > 0,05$). A alta eficiência de separação da solução de alimentação com 3,5% de NaCl pode ser atribuída a mesma quantidade de íons retidos para ambas as concentrações de sal na corrente de alimentação.

FIGURA 34 - REJEIÇÃO DE SAL DAS MEMBRANAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSO.



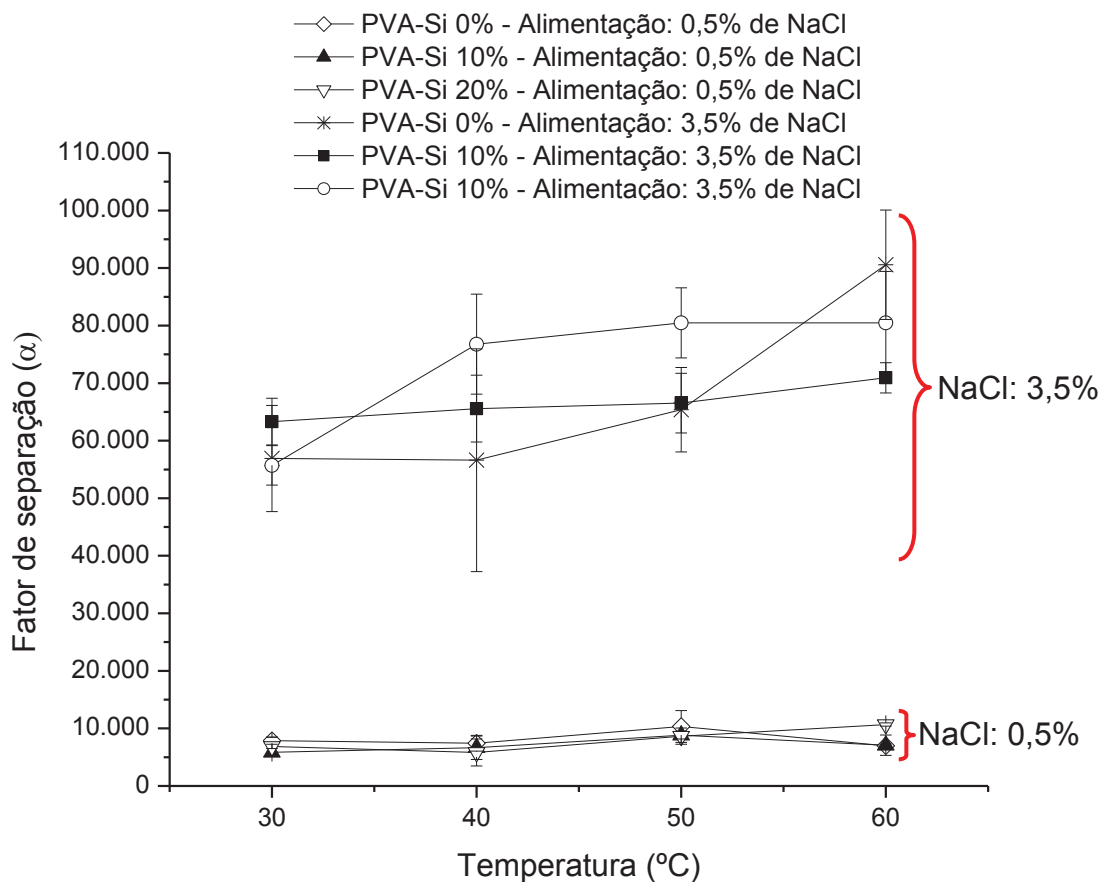
O alto fator de rejeição de membranas densas em processos de dessalinização por pervaporação é algo comumente reportado (CHAUDHRI; RAJAI; SINGH, 2015; HUTH et al., 2014; LIANG et al., 2014; ZWIJNENBERG; KOOPS; WESSLING, 2005). Isso acontece porque a molécula de água que possui raio de aproximadamente 0,14 nm e consegue se difundir entre as cadeias poliméricas de PVA com facilidade, já que o raio dos espaços entre essas cadeias está em torno de 0,27 nm (FRANKS, 2000; XIE et al., 2011c, 2014). Por outro lado, os íons presentes na solução salina estão intensamente solvatados por moléculas de água que formam uma camada, fazendo com que Na^+ e Cl^- apresentem raios de mais de 0,30 nm (FRANKS, 2000; JARDÓN-VALADEZ; COSTAS, 2004). Além disso, os sais são compostos não-voláteis que não evaporam para a corrente do permeado e mesmo podendo se difundir na membrana, a pequena quantidade de íons passa para a fase do permeado é na verdade transportada pelo vapor de água (WU et al., 2018).

Como pode ser observado, a alta eficiência na dessalinização por pervaporação das membranas híbridas sílica verde/PVA pode ser confirmada pelos parâmetros de alto fluxo e alto fator de rejeição de sal comparado com a membrana de PVA puro. Dentre todas as amostras, a membrana PVA-Si 10% exibiu o melhor desempenho na dessalinização com alto fluxo se comparada à membrana PVA-Si 0%, mas com menor quantidade de sílica adicionada do que a PVA-Si 20%. Além

disso, essa membrana obteve alto fluxo mesmo para solução de alimentação com alta concentração sal (3,5%), mantendo um alto fator de rejeição.

O fator de separação real (Figura 35), revelou valores entre 5.000 e 10.000 para a pervaporação com alimentação de 0,5% de NaCl, e variações em torno de 60.000 para a alimentação com 3,5% de sal. Esses valores de fator de separação são muito maiores do que os comumente obtidos na pervaporação para separação de compostos orgânicos (DE ASSIS et al., 2007; FIGOLI et al., 2010; RAISI; AROUJALIAN, 2011)), pela alta seletividade que o processo possui para a água em detrimento dos sais. Assim como o coeficiente de rejeição, os valores de seletividade são mais altos para a alta concentração de sal, porque mesmo com uma maior quantidade de NaCl na alimentação, a quantidade de sal a membrana consegue reter é praticamente a mesma. Dessa forma, a seletividade da membrana aumenta com o aumento da concentração de sal.

FIGURA 35 – FATOR DE SEPARAÇÃO REAL DOS PROCESSOS DE PERVAPORAÇÃO PARA AS DIFERENTES MEMBRANAS E CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO.



4.3.5. Comparação na Eficiência da Membrana PVA-Si 10% com Estudos Prévios de Dessalinização por Pervaporação Utilizando Membranas sílica/PVA

A eficiência da dessalinização da membrana PVA-Si 10% pode ser comparada com outras membranas de sílica/PVA utilizadas em dessalinização por pervaporação (Tabela 16).

TABELA 16 – EFICIÊNCIA DA DESSALINIZAÇÃO DA MEMBRANA PVA-SI 10% E OUTROS ESTUDOS NA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS AQUOSAS UTILIZANDO SÍLICA/PVA.

Membrana	T ^a (°C)	S ^b (%)	ΔP (bar)	L (μm)	Fluxo (kg m ⁻² h ⁻¹)	R ^c (%)	Referência
TEOS/C16 surfactantes	~25	3,5	1	-	3,0	97,0	Wijaya et al. (2009)
Sílica TEOS	22	3,5	<1	0,5	~6,8	90,0	Elma et al. (2013)
Sílica TEOS/ MTEOS	25	3,5	7	*	1,6	98,0	Duke et al. (2007)
Óxido de cobalto/sílica	75	1,0	1	0,2	1,8	99,0	Lin et al. (2012)
PVA	~25	5	10	0,7	5,57	99,5	Liang et al. (2014)
PVA	70	3	*	1	7,4	99,9	Chaudhri et al. (2015)
PVA/AS	70	10	10	4,9	11,2	99,8	Zhang et al. (2017)
PVA/MA/sílica	65	0,2	1	20	11,7	99,7	Xie e NG et al. (2011)
PVA/MA/sílica	22	0,2	1	5	6,9	99,9	Xie e Hoang et al. (2011)
PVA/sílica	60	0,2	*	0,4	20,4	99,5	Chaudhri et al. (2018)
PVA/sílica	60	3,0	*	0,4	10,4	99,9	Chaudhri et al. (2018)
PVA-Si 10%	60	0,5	1	30	11,2	99,9	Este Trabalho
PVA-Si 10%	60	3,5	1	30	12,3	99,9	Este Trabalho

^aTemperatura de alimentação; ^bConcentração de sal na alimentação; ^cCoeficiente de rejeição de sal da membrana; *Não foi reportado.

A membrana de sílica verde/PVA mostrou maior eficiência na pervaporação do que a maioria trabalhos que utilizaram sílica sintética e/ou PVA na dessalinização sob as mesmas condições. Por outro lado, como mostra a Tabela 16, Chaudhri et al. (2018) alcançou valores de fluxo de permeado maiores somente em baixas concentrações de sal, entretanto, a PVA-Si 10% obteve fluxo mais alto em alta salinidade. Além disso, a membrana utilizada pelos autores possui espessura aproximadamente 150 vezes menor ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) do que a membrana PVA-Si 10% ($\sim 30 \mu\text{m}$), em outras palavras, o fluxo do permeado por unidade de espessura neste estudo foi maior. Por fim, a membrana de sílica verde utilizada como carga é fabricada a partir de um resíduo agroindustrial e, então, mais atrativo do ponto de vista ambiental e econômico.

Valores de fluxo em torno de $10 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ obtidos pela membrana PVA-Si 10% são semelhantes aos alcançados na literatura na dessalinização por pervaporação, e até mesmo pela osmose inversa (QASIM et al., 2019). Pesquisas futuras para aprimorar a metodologia de fabricação da membrana sílica verde/PVA reduzindo sua espessura sem comprometer sua estabilidade são indicadas para aumentar ainda mais o fluxo do permeado e a competitividade dessa membrana em relação às utilizadas atualmente.

Após a realização das avaliações de desempenho, entre as membranas estudadas, a membrana PVA-Si 10% foi, então, escolhida pelo seu melhor desempenho para aplicação na dessalinização por pervaporação de um fluido real: a água do mar.

4.4. PRÉ-TRATAMENTOS PARA DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

A utilização de pré-tratamentos no processo de dessalinização se faz essencial para melhorar o desempenho dos processos de dessalinização, retirando partículas maiores e facilitando o fluxo do permeado, além de promover uma maior vida útil às membranas utilizadas nos processos de dessalinização por pervaporação.

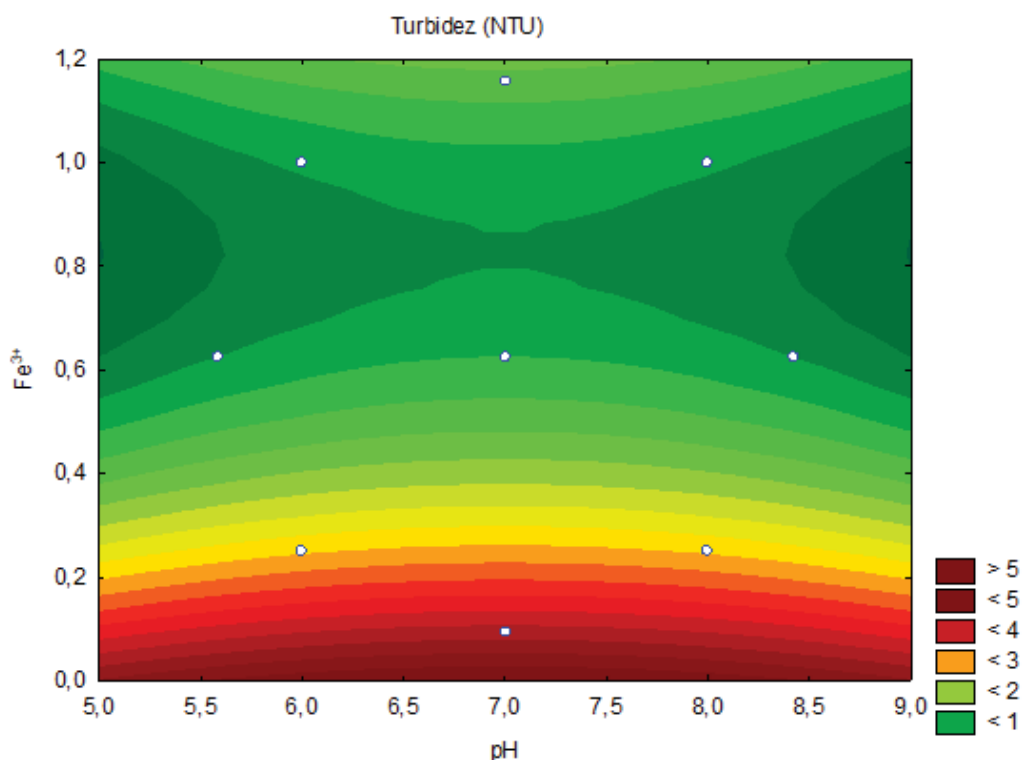
O processo de dessalinização do fluido real foi realizado submetendo a água do mar a diferentes pré-tratamentos, dentre eles a coagulação/sedimentação; filtração granular; coagulação/sedimentação + filtração granular; e microfiltração. O pré-tratamento mais adequado, de acordo com as análises de qualidade realizadas

na água pré-tratada, foi escolhido, e seu efluente utilizado no processo de pervaporação com a membrana PVA-Si 10%.

4.4.1. Coagulação

Como será visto no Item 4.4.3, a água do mar bruta apresentou uma turbidez de 26 NTU e, em todas as condições avaliadas, o processo de coagulação/sedimentação conseguiu reduzir de forma significativa ($p < 0,05$) para valores menores que 5 NTU (Figura 36), o que corresponde a uma remoção acima de 80% para todas as amostras. Isso demonstra que a coagulação possui uma grande capacidade de reduzir as partículas suspensas da solução em questão.

FIGURA 36 – TURBIDEZ DA ÁGUA DO MAR COAGULADA EM FUNÇÃO DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{3+} NA SOLUÇÃO



Nesse processo, quando o coagulante cloreto de Ferro III é adicionado na água do mar, os íons Fe^{3+} e OH^- são precipitados na forma de hidróxidos e podem incorporar moléculas de água formando flocos, adsorver ou precipitar substâncias que possuem cargas opostas, ajudando a remover matéria orgânica dissolvida, partículas minerais e, principalmente, coloides (EDZWALD; HAARHOFF, 2011; JIANG; LI; LADEWIG, 2017). Os coloides presentes, que geralmente possuem carga

negativa, provavelmente interagiram com o Fe^{3+} , formando flocos de tamanho maior, que puderam ser precipitados com maior facilidade, o que reduziu de forma significativa a turbidez da água do mar (WANG, LAWRENCE K.; HUNG, YUNG TSE; SHAMMAS, 2005).

Outro mecanismo que ocorre que provavelmente ocorreu durante a coagulação da água do mar com Fe^{3+} foi o *sweep aggregation* ou *sweep flocculation*. Nesse caso, estruturas tridimensionais complexas de Fe^{3+} podem ter interagido com outras partículas suspensas e realizado uma “varredura” durante a sedimentação, arrastando essas partículas e contribuindo para a separação sólido-líquido.

Avaliando as diferenças de turbidez entre os tratamentos aplicados, o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (Tabela 7) foi utilizado para melhorar o desempenho da coagulação avaliando as variáveis independentes pH da solução e dose do coagulante Fe^{3+} .

O pH da água do mar não teve efeito significativo ($p > 0,05$) na turbidez residual, provavelmente porque o íon Fe^{3+} é insolúvel na faixa de pH estudada, entre 5 e 9. Essa insolubilidade faz com que uma maior quantidade de coagulante esteja disponível na forma de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) para interagir com as espécies a serem coaguladas nessa faixa (EDZWALD; HAARHOFF, 2011). Dessa forma, o pH 8, apresentado pela água do mar foi mantido para os experimentos sequenciais. Além disso, Liu et al. (2019) e Yang e Kim (2009) obtiveram pH ótimo da solução para remoção de turbidez e carbono orgânico total de 8, corroborando com essa escolha.

Observando a relação somente entre a dose de coagulante e a turbidez, mostrado na Figura 36, pode-se observar que a turbidez se reduz a medida que a concentração aumenta até chegar ao ponto ótimo em torno de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} , em que a remoção da turbidez chegou a mais de 96%. À medida que a quantidade de Fe^{3+} aumenta na solução, maior a quantidade de substâncias que o coagulante pode interagir para reduzir a turbidez resultante. Por outro lado, quando concentrações maiores do que $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} são adicionadas, provavelmente não há mais partículas com que o coagulante possa interagir, o que faz com que a turbidez não seja reduzida a partir desse ponto. Esse comportamento também foi verificado por Yang e Kim (2009), que adicionando doses entre $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} em água do mar durante o processo de coagulação, obteve um valor

ótimo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, resultando em uma remoção de turbidez em torno de 99% após a microfiltração.

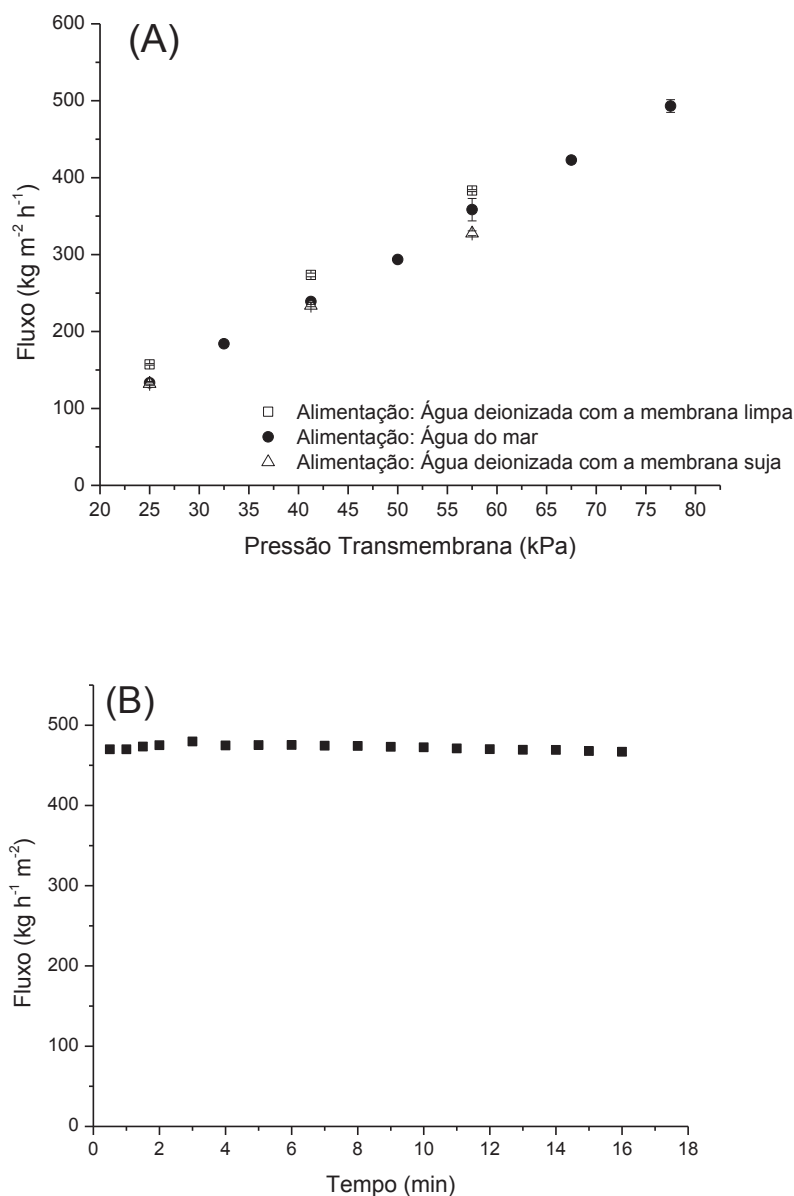
Assim, a dose de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e o pH 8 foram considerados os valores ótimos, e utilizados na coagulação para a comparação com os demais pré-tratamentos.

4.4.2. Microfiltração

A Figura 37A mostra o efeito da pressão transmembrana (PTM) no fluxo do permeado durante a microfiltração da água do mar. Um aumento na PTM gerou um aumento positivo no fluxo do permeado, o que ocorre porque o ΔP é a força motriz do processo de microfiltração (HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006). Esse comportamento ocorre enquanto o fluxo do permeado se encontra abaixo do fluxo limite, região de baixo *fouling*. Acima do fluxo limite, porém, seu valor tende a se manter constante com o aumento da PTM, quando o processo se encontra em uma situação de alto *fouling* (ESPINASSE; BACCHIN; AIMAR, 2002; OCHANDO-PULIDO; STOLLER, 2015; STOLLER et al., 2013). Como no caso da água do mar, até a condição máxima de PTM alcançada pelo módulo, de 75 kPa, o fluxo aumentou indefinidamente com o aumento da PTM, provavelmente o processo ainda se encontrava em uma região de baixo *fouling*, abaixo do fluxo limite. Como um alto fluxo do permeado é interessante do ponto de vista de eficiência do processo, a maior pressão transmembrana (75 kPa) foi escolhida para realizar a microfiltração em batelada, que avalia o fluxo em função do tempo (Figura 37B).

O fluxo do permeado se manteve constante durante o processo de microfiltração da água do mar em batelada, quando o fluxo foi avaliado em função do tempo, indicando baixo *fouling* da membrana nessas condições (FIGURA 37). De fato, a água do mar bruta mostrou valores baixos de turbidez e sólidos totais, que podem contribuir para que o fluxo do permeado tenha se mantido em aproximadamente $500 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A baixa concentração de substâncias na água do mar provavelmente preveniu a deposição de partículas e microrganismos na superfície da membrana, mantendo o fluxo constante e reduzindo a formação de *fouling* e torta (ACHIOU et al., 2017). Isso também explica porque o processo em sistema fechado, que avaliou o fluxo em função da PTM, mostrou que a microfiltração estava em região de baixo *fouling*.

FIGURA 37 – FLUXO DO PERMEADO DA ÁGUA DEIONIZADA COM A MEMBRANA LIMPA, ÁGUA DO MAR E ÁGUA DEIONIZADA COM A MEMBRANA SUJA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO (A) E FLUXO DO PERMEADO DO PROCESSO EM BATELADA COM ÁGUA DO MAR EM FUNÇÃO DO TEMPO NA PRESSÃO DE 75 KPA (B).



Os fluxos em função da PTM dos processos de microfiltração com água deionizada como corrente de alimentação, utilizando a membrana limpa e a membrana após o processo de microfiltração com água do mar, também foram apresentados na Figura 37A. Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os fluxos realizados com a água do mar e os testes realizados com a água deionizada, evidenciando baixo *fouling* e baixa polarização por concentração. De fato, a única resistência que diferencia a microfiltração com água do mar e com água deionizada utilizando a membrana suja, é a polarização por concentração, e como não houve

diferenças entre os fluxos, a resistência a polarização provavelmente não foi significativa. Do mesmo modo, entre os processos realizados com água deionizada utilizando a membrana limpa e a membrana suja, a resistência que diferencia as duas é a do *fouling* e da torta depositada sobre a membrana, e como também não houve diferença nos fluxos entre esses processos, significa que essas resistências provavelmente também não são significativas.

Para efetivamente avaliar as resistências da microfiltração com a água do mar, os fluxos dos processos obtidos na Figura 37A, a 75 kPa, foram utilizados nas Equações (61) a (64) (Tabela 17). Como pode ser observado, 94,5% da resistência total do processo foi devido a membrana, em outras palavras, o processo realmente apresentou um baixo grau de *fouling*, polarização por concentração e deposição de torta, corroborando com o baixo declínio do fluxo com o tempo. A resistência ao *fouling* (R_f) apresentou um valor que corresponde a 4%, enquanto a resistência de polarização por concentração e torta (R_p) foi próxima a 1% do total. Como explicado anteriormente, o baixo *fouling* ocorre provavelmente porque o fluxo estava abaixo da região de fluxo limite, que divide uma região de baixo *fouling* da região de alto *fouling*, relacionadas às condições operacionais da membrana.

TABELA 17 – RESISTÊNCIAS DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DA ÁGUA DO MAR A 75 kPa.

Tipo de Resistência	Valor ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1} \times 10^{-8}$)
Total (R_t)	3,34
Membrana (R_m)	3,16
Fouling (R_f)	0,14
Polarização e torta (R_p)	0,04

Outros parâmetros avaliados foram o coeficiente de rejeição (R) da membrana em relação à turbidez e aos sólidos suspensos totais, e o coeficiente de transmissão ou transmitância (T_R) em relação à condutividade. Para a turbidez, o coeficiente de rejeição foi de 99,6% e para sólidos solúveis foi de 85,7%. Os altos valores de R demonstram que a membrana apresenta uma alta capacidade de rejeição de sólidos suspensos e compostos que promovem a turbidez, garantindo um efluente de alta qualidade, que possa seguir para o processo de dessalinização por pervaporação.

Por outro lado, o coeficiente de transmissão foi de mais de 94%, indicando que, no processo de microfiltração da água do mar, praticamente não houve separação de sais na membrana, já que a corrente do retentado mostrou condutividade similar a corrente do permeado, como será apresentado a seguir.

4.4.3. Comparação entre os pré-tratamentos

Para comparar os diferentes pré-tratamentos, turbidez, pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST) e condutividade foram mensurados (Tabela 18).

A condutividade da água do mar foi reduzida entre 1,3% e 5,1%, indicando que uma pequena quantidade de íons foi retida pelos pré-tratamentos. Os únicos pré-tratamentos que obtiveram redução significativa na quantidade de íons, foram a coagulação + filtração granular e a microfiltração. A coagulação + filtração granular, por se tratar de mais de um pré-tratamento consecutivo, provavelmente possibilita a retenção de uma quantidade maior de íons do que os pré-tratamentos convencionais realizados de forma isolada. Já para a microfiltração, como visto no Item 4.4.2, provavelmente apenas uma pequena quantidade de íons fica retido na membrana. Pelo coeficiente de transmissão obtido, de 94%, a separação quase não ocorre, mas ainda existe uma pequena redução na quantidade de sais do permeado em relação ao retentado, o que reduz a condutividade.

TABELA 18 – CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DO MAR E EFLUENTES DOS PRÉ-TRATAMENTOS.

Amostra ou efluente	Condutividade (mS/cm)	pH	Turbidez (NTU)	DBO ¹ (mg/L)	SST ² (mg/L)
Água do mar bruta	46,5 ^a	8,0 ^a	26,0 ^a	<1	14,0 ^a
Coagulação	45,4 ^b	8,0 ^a	1,0 ^b	<1	2,6 ^b
Filtração granular	45,9 ^b	7,9 ^b	0,2 ^b	<1	2,3 ^b
Coagulação + Filtração granular	44,9 ^c	7,7 ^c	0,2 ^b	<1	2,0 ^b
Microfiltração	44,1 ^d	7,9 ^a	0,1 ^b	<1	2,0 ^b

*Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

¹ Demanda bioquímica de oxigênio.

² Sólidos suspensos totais.

O pH da água do mar bruta e dos efluentes dos pré-tratamentos apresentou valores em torno de 8 para todas as amostras, indicando que, mesmo com diferença significativa para os pré-tratamentos de filtração granular e coagulação + filtração granular ($p > 0,05$), o pH da água do mar não é modificado, em média, em valores maiores do que 0,3.

Para a turbidez, água do mar apresentou um valor maior do que 25 NTU, reduzida significativamente após os pré-tratamentos ($p < 0,05$). Os efluentes dos pré-tratamentos apresentaram turbidez com valores de 1 NTU ou menos, sem diferença significativa entre eles ($p > 0,05$). Esse comportamento também foi observado para os sólidos suspensos totais (SST), mostrando a eficiência similar dos pré-tratamentos em termos de retenção de partículas e componentes que geram turbidez. Esse fato revela a necessidade da utilização de pré-tratamentos para a remoção de SST e turbidez que, ao longo do processo de dessalinização, são depositados na membrana e reduzem a transferência de massa de água para a membrana, além de dificultar o contato entre as moléculas de água e o filme.

A DBO é outro parâmetro utilizado como referência, ela indica a carga orgânica de águas residuais e possíveis contaminações geradas por materiais orgânicos (JOUANNEAU et al., 2019). Dessa forma, o baixo valor na DBO para todas as amostras, revela uma baixa carga orgânica até mesmo na água do mar bruta. Esse fato provavelmente é influenciado pelos baixos teores de sólidos suspensos totais e turbidez, indicando que os compostos produtores de DBO estariam majoritariamente em suspensão. Isso resultaria em uma resposta similar na qualidade da água efluente entre os pré-tratamentos.

O coeficiente de rejeição, utilizado para o processo de microfiltração (Eq. (57)), também foi empregado para analisar o melhor pré-tratamento em relação à turbidez e sólidos dissolvidos totais (Tabela 19).

Foi observado que os pré-tratamentos conseguiram reter compostos causadores de turbidez que poderiam interferir na dessalinização por pervaporação, sem diferença entre si. Porém, o processo de dessalinização se mostra necessário, já que os pré-tratamentos não são capazes de reter os componentes dissolvidos na água do mar, com valores de retenção menores do que 4% para esses compostos.

TABELA 19 – COEFICIENTE DE REJEIÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS EM RELAÇÃO À TURBIDEZ E AOS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS

Pré-tratamento	Coeficiente de Rejeição (%)	
	Turbidez	SDT ^a
Coagulação	96,2	1,26
Filtração Granular	99,2	1,42
Coagulação + Filtração Granular	99,2	0,58
Microfiltração	99,6	3,41

^a Sólidos dissolvidos totais.

Pode-se também fazer a avaliação dos pré-tratamentos um a um, levando em conta as características dos processos. Analisando por processo, a microfiltração é a técnica mais avançada em meio às estudadas, enquanto coagulação e filtração granular são métodos convencionais, e mesmo com coeficientes de rejeição ligeiramente mais altos, não houve diferença entre a qualidade da água efluente obtida nos pré-tratamentos (Tabela 18). A microfiltração é uma técnica com custos de implementação e operação mais elevados do que os métodos convencionais porque utiliza altas pressões e membranas de alto custo e, então, é mais apropriado utilizar uma técnica de custos mais reduzidos, que obtenha qualidade similar na água pré-tratada.

Dentre os métodos convencionais, alguns fatores podem ser observados. Comparando filtração granular e coagulação + filtração granular, as águas efluentes obtidas também apresentaram qualidade similar, além de apresentarem coeficientes de rejeição para turbidez idênticos. Dessa forma, a filtração granular realizada de forma isolada seria mais viável, já que elimina a adição de um processo prévio.

Dessa forma, quando a filtração granular e coagulação como processos individuais são comparados, a filtração granular obteve excelentes resultados na qualidade do efluente e não utiliza aditivos químicos como a coagulação. Os valores médios do efluente da filtração granular para turbidez e SST foram ligeiramente menores, e seus coeficientes de rejeição maiores do que os da coagulação. Assim, a filtração granular, por ser uma técnica barata e que não faz uso de aditivos, se mostrou um método viável e vantajoso para ser utilizado como pré-tratamento para dessalinização.

Para processos de dessalinização, outros autores também obtiveram efluentes da filtração granular com aspectos de qualidade satisfatórios para a dessalinização por osmose inversa, como Oliveira e Schneider (2019) e Corral et al. (2014). Além disso, a dessalinização por pervaporação é conhecida por não requerer pré-tratamentos tão intensos quanto a osmose inversa, em que geralmente se utilizam micro e ultrafiltração para evitar o entupimento dos poros da membrana (XIE et al., 2018). Dessa forma, a filtração granular foi escolhida como pré-tratamento mais adequado para a dessalinização de água do mar por pervaporação.

Cabe ressaltar que a escolha pelo pré-tratamento de filtração granular foi baseada na escala e características da matéria prima utilizada, porém, em diferentes condições mais testes devem ser realizados avaliando a qualidade do efluente e a necessidade de manutenção do filtro granular com o tempo e em escalas maiores, comparando com a adição de um tratamento prévio tratamento de coagulação.

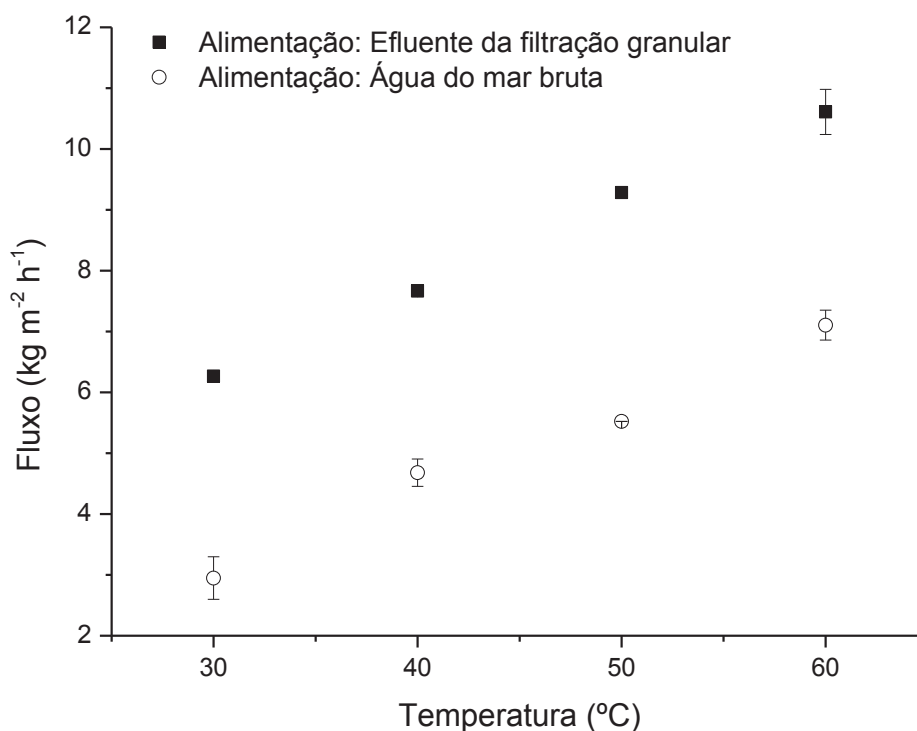
4.5. DESSALINIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR POR PERVAPORAÇÃO

Os experimentos de pervaporação com o fluido real foram realizados comparando, como corrente de alimentação, a água do mar bruta e o efluente do pré-tratamento de filtração granular, escolhido anteriormente dentre os pré-tratamentos utilizados. Além disso, a membrana PVA-Si 10%, considerada a de melhor desempenho, foi utilizada em todos os testes.

O fluxo no permeado obtido na pervaporação, utilizando água do mar bruta (AMB) e o efluente da filtração granular (EFG) como solução de alimentação foram analisados em função da temperatura de processo (Figura 38). Os fluxos de água alcançaram valores máximos de 10,6 e 7,1 kg m⁻² h⁻¹ para o EFG e a AMB a 60 °C, respectivamente. Em todas as temperaturas estudadas, o EFG obteve fluxos superiores a 50% em relação aos fluxos alcançados pela AMB (p<0,05). Como pôde ser observado previamente, a solução de alimentação da AMB apresentou maiores valores de turbidez e sólidos suspensos totais do que o EFG (Tabela 18). A alta concentração das partículas suspensas na água do mar bruta, reduz a pressão de vapor da alimentação, o que diminui o fluxo do permeado. A maior concentração de água na corrente de alimentação da EFG, comparada a AMB, também pode ocasionar um efeito plastificante da água na membrana, o que aumenta o volume

livre do PVA e a difusividade da água no interior da membrana no fluido pré-tratado (XIE et al., 2011c).

FIGURA 38 – FLUXO DO PERMEADO PARA A CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO COMPOSTA POR ÁGUA DO MAR BRUTA E PELO EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

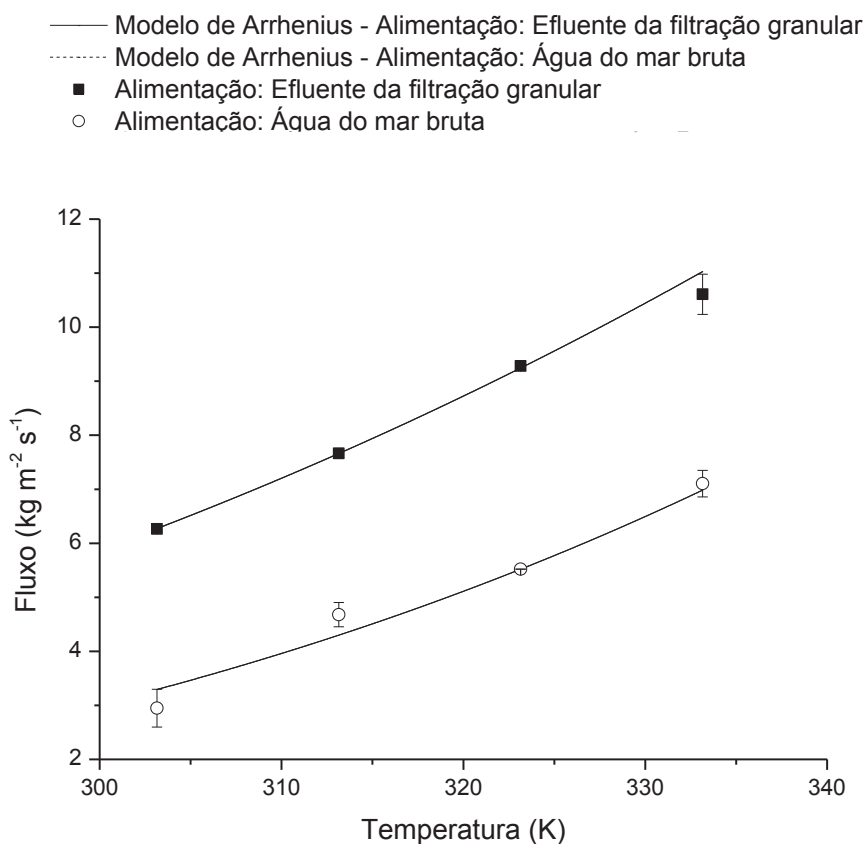


Além disso, a alta quantidade de sólidos solúveis totais provavelmente eleva a quantidade de material depositado na superfície da membrana e a polarização por concentração do processo, o que provavelmente aumenta a resistência à transferência de massa. Quando a água do mar bruta é pré-tratada, a redução na resistência à transferência de massa deve ser mais significativa do que quando a quantidade de NaCl, da solução de alimentação sintética, foi reduzida de 3,5% para 0,5%. Como os sólidos suspensos possuem tamanho de partícula muito maior do que os íons Na⁺ e Cl⁻ dissolvidos, o efeito do material depositado na superfície da membrana provavelmente aumenta de forma mais intensa a resistência total a transferência de massa de água.

Assim, observando os valores do fluxo obtidos, o pré-tratamento de filtração granular provou ser essencial para melhorar o desempenho da dessalinização por pervaporação da água do mar.

A Figura 39 também mostra o efeito da temperatura no fluxo do permeado, com o ajuste do modelo de Arrhenius aos dados experimentais (Eq. (30)). O fluxo de água aumenta mais de 70% quando a temperatura aumenta de 30 °C para 60 °C, em acordo com a lei de Arrhenius, em que o fluxo do permeado aumenta exponencialmente com a temperatura de operação.

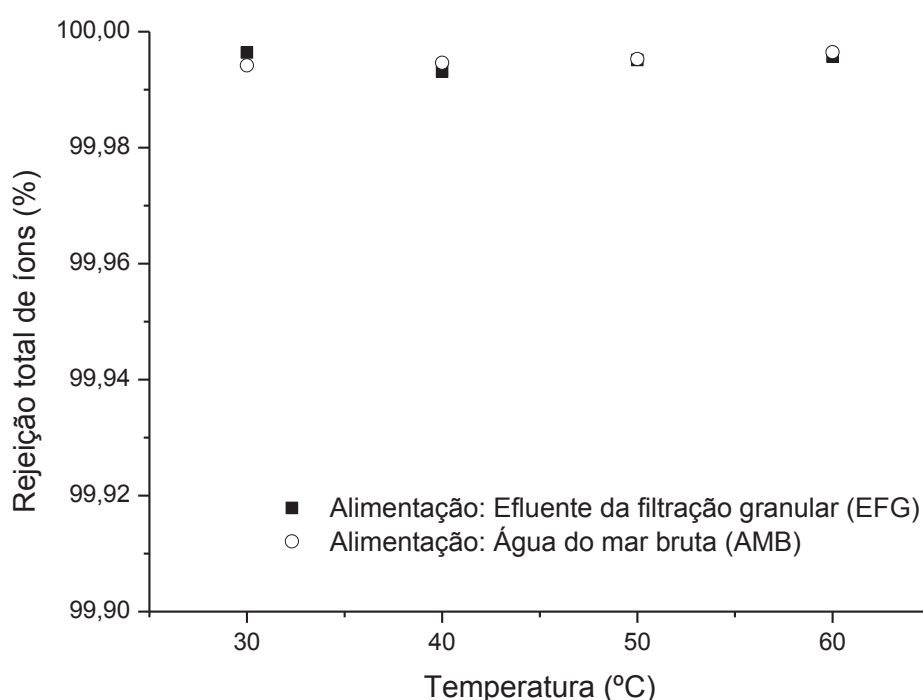
FIGURA 39 – AJUSTE NÃO LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS DO FLUXO DO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A PERVAPORAÇÃO COM O EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR E A ÁGUA DO MAR BRUTA COMO CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO.



De acordo com a teoria termodinâmica, com o aumento da temperatura, a pressão de vapor na alimentação cresce, como visto na Tabela 14. Entretanto, a pressão de vapor se mantém constante no lado do permeado, resultando em um aumento da força motriz para a transferência de massa através da membrana. Ademais, um aumento na temperatura da solução de alimentação aumenta a energia cinética das moléculas e a movimentação das cadeias poliméricas, facilitando a difusão da água através da membrana (HUANG; FENG, 2018) sílica verde/PVA.

A energia de ativação aparente (E_a) obtida do modelo de Arrhenius para o processo de pervaporação da água foi de 15,79 e 21,03 kJ mol⁻¹ para a EFG e AMB, respectivamente. A E_a da EFG foi menor do que para a AMB, o que significa que realmente as moléculas de água possuem maior facilidade de permear a membrana sílica verde/PVA quando o pré-tratamento de filtração granular é aplicado (WANG et al., 2016).

FIGURA 40 – REJEIÇÃO TOTAL DE ÍONS PARA A ÁGUA DO MAR BRUTA E O EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR COMO CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO.



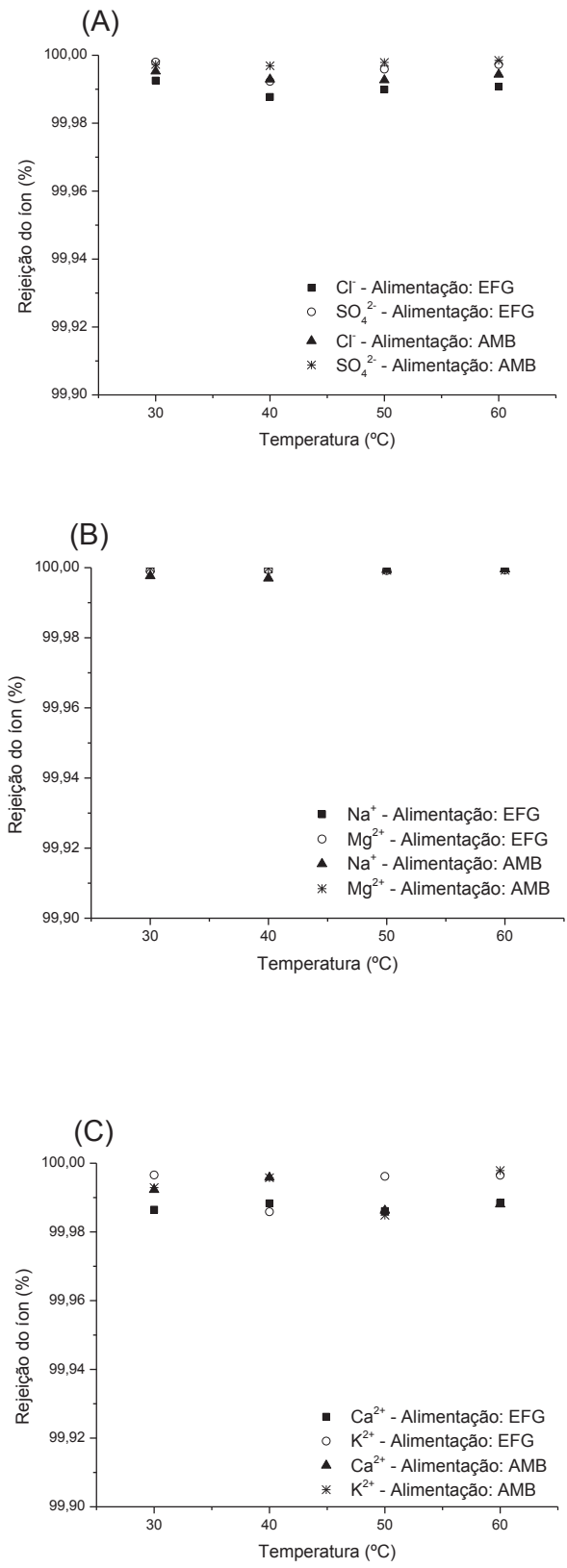
Diferente do fluxo do permeado, a rejeição total dos íons se manteve constante com a temperatura, em torno de 99,99%, para ambas as soluções de alimentação, sem diferença significativa entre elas ($p > 0,05$) (Figura 40). De fato, os íons não são voláteis e acabam não passando para o lado do permeado, já que nessa corrente as substâncias saem em forma de vapor. Além disso, os espaços entre as cadeias poliméricas do PVA são próximos a 0,25 nm, e o raio das moléculas de água é de 0,14 nm, resultando em uma alta permeação de água (FRANKS, 2000; XIE et al., 2014). Entretanto, o raio dos íons monovalentes solvatados é maior do que 0,30 nm, o que dificulta sua difusão na membrana, fazendo com que possuam baixo coeficiente de difusão em relação à água, como visto no Item 4.2.5. Esses fatores contribuem para a alta rejeição total dos íons pela

membrana (ELMA et al., 2013; LIN; MURAD, 2001; VOLKOV; PAULA; DEAMER, 1997).

Quanto a avaliação individual dos íons mais abundantemente presentes na água do mar, a membrana de sílica verde/PVA também mostrou um alto desempenho de separação, com uma rejeição maior do que 99,98% para todos os íons (Figura 41). Nem o aumento da temperatura, nem a variação da solução de alimentação modificaram significativamente as rejeições dos íons, que se mantiveram altas e praticamente constantes. Além de todos os íons citados não serem voláteis, o que contribui majoritariamente para a alta rejeição individual, o raio de cada íon solvatado é de 0,332 nm para o Cl^- ; 0,300 nm para o SO_4^{2-} ; 0,358 nm para o Na^+ ; 0,412 nm para o Ca^{2+} ; 0,331 nm para o K^+ e 0,428 nm para o Mg^{2+} (TANSEL et al., 2006). Isso faz com que os íons possuam dificuldade de permear a membrana de PVA que possui tamanho de volume livre entre as cadeias de aproximadamente 0,25 nm, como mencionado anteriormente (XIE et al., 2011c).

Esses dados mostram que, por apresentar alto fluxo do permeado e alto coeficiente de rejeição, a membrana sílica verde/PVA é uma candidata competitiva na dessalinização de água do mar por pervaporação, principalmente quando a filtração granular é aplicada como pré-tratamento. Comparados aos trabalhos reportados pela literatura, que empregaram a sílica sintética como agente de carga na membrana e utilizaram soluções salinas sintéticas como corrente de alimentação (Tabela 16), os resultados obtidos mostraram o alto desempenho da membrana sílica verde/PVA, ao trabalhar com soluções reais no processo de dessalinização por pervaporação.

FIGURA 41 – REJEIÇÃO DOS ÍONS Cl^- , SO_4^{2-} (A), Na^+ , Mg^{2+} (B) Ca^{2+} E K^{2+} (C) PARA O EFLUENTE DA FILTRAÇÃO GRANULAR (EFG) E A ÁGUA DO MAR BRUTA (AMB) COMO CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO NA PERVAPORAÇÃO.



4.6. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA

A avaliação de outros parâmetros de caracterização da água dessalinizada é importante para verificar qualidade da água obtida e o que poderia ser feito para que se torne potável. Inicialmente, a comparação com alguns parâmetros da legislação foi realizada para se ter uma ideia geral das condições da água obtida.

Os valores de turbidez, coliformes totais, *E. coli* e sólidos totais da água do mar dessalinizada para as correntes do permeado, independente da corrente de alimentação utilizada (Tabela 20), estão dentro dos padrões estipulados pela legislação (Tabelas Tabela 2 e Tabela 3). Os compostos causadores de turbidez são partículas que possuem tamanho muito maior do que os espaços entre as cadeias poliméricas do PVA, de cerca de 0,25 nm, e, por isso, há redução da turbidez após o processo. Da mesma forma, os coliformes não possuem tamanho suficiente para passar na corrente do permeado. A bactéria *E. coli*, por exemplo, possui dimensões de 2 µm de comprimento por 1 µm de diâmetro (MOORE, 1999). A quantidade de sólidos totais obtida no permeado foi centenas de vezes menor do que a quantidade de sólidos dissolvidos exigidos pela legislação, para ambas as correntes de alimentação.

Já o pH da água do mar bruta, que apresentou valores em torno de 8 (Tabela 18), após a dessalinização, foi reduzido a menos de 6, valor mínimo exigido pela legislação. Isso ocorre principalmente devido a retirada dos sais de cálcio que trazem maior alcalinidade para a solução.

TABELA 20 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA PARA AS DIFERENTES CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO.

	pH	Turbidez (NTU)	Sólidos Totais (mg/L)	Condutividade (µS/cm)	<i>E. coli</i> (UFC mL ⁻¹)	Coliformes totais (UFC mL ⁻¹)
Legislação	6-9	<0,5	<1.000	-	Ausência	Ausência
Alim.*						
EFG ^a	5,8	0,09	5,56	1,58	Ausência	Ausência
AMB ^b	5,9	0,23	2,68	1,13	Ausência	Ausência

*Corrente de alimentação; ^aEfluente da filtração granular; ^bÁgua do mar bruta.

Em relação aos íons, foram analisados aqueles encontrados de forma mais abundante na água do mar e aqueles exigidos pela legislação Brasileira para água dessalinizada, e sua concentração foi avaliada tanto na água do mar bruta quanto nas águas pervaporadas (Tabelas 21 e 22).

TABELA 21 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS ABUNDANTEMENTE PRESENTES NA ÁGUA DO MAR BRUTA E NA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO.

		Concentração do íon (mg L ⁻¹)					
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	K ²⁺	Mg ²⁺
Legislação (Máx.)		250	250	600	250	500	65
Alimentação ^a	T ^b (°C)						
EFG*	30	0,80	0,03	0,02	0,05	0,01	0,01
EFG*	40	1,32	0,13	0,04	0,04	0,03	0,01
EFG*	50	1,08	0,07	0,03	0,05	0,01	0,01
EFG*	60	0,10	0,05	0,01	0,04	0,01	0,01
AMB**	30	0,65	0,06	0,19	0,03	0,02	0,01
AMB**	40	0,98	0,07	0,25	0,01	0,01	0,01
AMB**	50	1,01	0,05	0,05	0,05	0,04	0,01
AMB**	60	0,78	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01

^aSolução de alimentação do processo de pervaporação; ^btemperatura de alimentação utilizada; *efluente da filtração granular; **água do mar bruta.

TABELA 22 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS PRESENTES NA ÁGUA DO MAR BRUTA E NA ÁGUA DO MAR DESSALINIZADA PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO.

		Concentração do íon (mg L ⁻¹)			
		B	Mn ²⁺	Fe	Zn
Legislação (Máx.)		2,4	0,4	0,3	5
Alimentação ^a	T ^b (°C)				
EFG*	30	*nda	*nda	*nda	*nda
EFG*	40	*nda	*nda	*nda	*nda
EFG*	50	*nda	*nda	*nda	*nda
EFG*	60	*nda	*nda	*nda	0,01
AMB**	30	0,02	*nda	*nda	*nda
AMB**	40	0,02	*nda	*nda	*nda
AMB**	50	0,02	*nda	*nda	*nda
AMB**	60	*nda	*nda	*nda	0,01

*Quantidade não detectável pela análise; ^aSolução de alimentação do processo de pervaporação; ^btemperatura de alimentação utilizada; *efluente da filtração granular; **água do mar bruta.

Como esperado, todos os íons analisados na água do mar bruta, presentes na faixa quantificável, ultrapassaram a quantidade máxima permitida pela legislação (Tabela 2 e Tabela 3), exceto ferro, zinco e manganês, que geralmente

possuem baixa concentração nessas águas. Somando a quantidade total dos íons analisados, a água do mar apresentou uma salinidade em torno de 26 ‰, calculada pela Eq. (1), salinidade que se encontra na faixa de águas salobras. De fato, a água do mar do litoral paranaense apresenta uma salinidade que varia de 20‰ até pouco mais de 30‰ de salinidade (Bahia de Paranaguá; Martins, 2017). Essa grande variação pode ocorrer de acordo com o fluxo de água doce no ar e no mar, formação ou derretimento de gelo, escoamento de rios próximos a praia, trocas verticais de sais através de mistura e arraste pelas correntes marinhas (REUL et al., 2020).

Por outro lado, todos os íons analisados para as amostras dessalinizadas, independente da solução de alimentação, obtiveram valores muito abaixo do máximo permitido pela legislação brasileira, indicando que a pervaporação removeu satisfatoriamente os principais íons estabelecidos por lei. Esse fato mostra que a água do mar utilizada saiu da classificação de salobra (entre 0,5‰ e 30‰ de salinidade) para água doce (abaixo de 0,5‰ de salinidade) com o processo de dessalinização.

Por outro lado, a quantidade total de sais ficou entre 0,89 e 1,58 mg L⁻¹, quantidade muito abaixo do mínimo de 30 mg L⁻¹ exigido, o que se deve a alta retenção de íons pela membrana. Como citado no Item 2.1.3, segundo a legislação, alguns sais podem ser adicionados por meio do processo de remineralização, para que se possa atingir a quantidade mínima exigida. Os sais de cálcio são os mais indicados para esse processo, porque possuem capacidade tampão e evitam o efeito corrosivo da água dessalinizada em tubulações e equipamentos. A adição de cálcio também deixa a água mais alcalina, e pode ser utilizado para que a solução fique com o pH dentro dos limites exigidos pela legislação. Isso ocorre porque o íon cálcio, em solução aquosa, pode formar compostos que elevam o pH da solução, como a base forte Ca(OH)₂ (MIKI et al., 2004). Juntamente com os sais de cálcio, também é importante que sejam adicionados na remineralização outros sais, como o magnésio e o potássio, para evitar a deficiência desses minerais em quem consome água dessalinizada (LIANG et al., 2013).

Pelos parâmetros avaliados, a membrana sílica verde/PVA obteve sucesso na produção de água dessalinizada. Para aqueles que não foram atendidos, a quantidade total de sais deverá se enquadrar ao exigido pela legislação após a remineralização, que se faz necessária para tornar potável as águas provenientes de processos de dessalinização. Posteriormente o pH da água deverá ser ajustado e o

processo de cloração aplicado para que ela possa servir para abastecimento e demais fins.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, as condições ótimas de extração da sílica foram encontradas submetendo a casca de arroz à solução de lixiviação de ácido cítrico a 5% (m/v) e temperatura de queima de 700 °C, para obtenção de sílica com mais de 97% de pureza com alta estabilidade térmica.

Essa amostra de sílica foi incorporada à matriz polimérica de PVA com sucesso nas concentrações de 10% e 20%, que foram comparadas ao filme de PVA puro. A sílica adicionada em 10% e 20% (m/m) melhorou algumas características da membrana, como o aumento de sua rugosidade, estabilidade térmica e hidrofilicidade, além de reduzir a cristalinidade da membrana de matriz mista.

Para os experimentos de dessalinização com soluções salinas sintéticas, um aumento da concentração de sal na solução reduziu o fluxo do permeado somente para a membrana de PVA puro (PVA-Si 0%), enquanto as membranas híbridas (PVA-Si 10% e PVA-Si 20%) mantiveram um alto fluxo, o que evidenciou um melhor desempenho das MMMs. A introdução de sílica na membrana teve efeito positivo no fluxo do permeado, mas o aumento de sua quantidade de 10% para 20% não teve influência significativa. A temperatura mostrou um efeito exponencial no aumento do fluxo, e as energias de ativação aparentes do processo apresentaram valores em torno de 30 kJ mol⁻¹. Independente das modificações nas condições do processo, o fator de rejeição de sal se manteve maior do que 99,9% para todas as membranas. A membrana de PVA-Si 10% apresentou melhor eficiência, alcançando fluxo do permeado máximo de 12 kg m⁻² h⁻¹ a 60 °C e, por isso, foi escolhida para ser utilizada nos procedimentos de dessalinização da água do mar.

A água do mar, utilizada como fluido real, passou pelos pré-tratamentos de coagulação, filtração granular, coagulação+filtração granular e microfiltração, sem diferença significativa na qualidade da água efluente obtida por eles. Para utilizar um processo de baixo custo com manutenção da qualidade do efluente, a filtração granular foi escolhida como pré-tratamento do processo de dessalinização.

A comparação entre a água efluente da filtração granular (EMB) e a água do mar bruta (AMB) como corrente de alimentação na pervaporação revelou que o pré-tratamento no fluido real se faz essencial para melhorar o desempenho do processo em termos de fluxo do permeado, que chegou a 10,6 kg m⁻² h⁻¹ a 60 °C para EMB como alimentação. A temperatura aumentou exponencialmente o fluxo para ambas

as alimentações e o coeficiente de rejeição total de íons ficou acima de 99,99%, e com valores maiores do que 99,98% para a rejeição dos íons individuais. A água tratada pelo processo atendeu os principais parâmetros de qualidade da legislação brasileira analisados: turbidez, sólidos totais, E. coli, sólidos totais, além dos teores de cloretos, sulfatos, sódio potássio, cálcio, magnésio, manganês, ferro, boro e zinco. Por outro lado, pH e quantidade de sais totais não foram atendidos, mas processos de remineralização e ajuste de pH podem ser realizados para tal.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa, a aplicação da sílica de casca de arroz na matriz polimérica de PVA para produção de membranas híbridas, utilizadas no processo de dessalinização por pervaporação, foi investigada.

Os resultados mostraram que a membrana de PVA com 10% de sílica é competitiva com membranas de sílica sintética/PVA utilizadas em pesquisas de pervaporação para dessalinização, e mantém um alto desempenho de coeficiente de rejeição e fluxo do permeado quando o fluido real é utilizado como corrente de alimentação. Além disso, a manutenção da eficiência da dessalinização por pervaporação utilizando as membranas híbridas sílica verde/PVA, quando a quantidade de sal na alimentação aumentou, revelou uma tendência de desempenho melhor do que a da osmose inversa, que reduz sua produtividade nessas condições.

Dessa forma, os resultados mostraram que a sílica de casca de arroz é um agente de carga inorgânico promissor para ser utilizado na matriz polimérica de PVA e melhorar a eficiência do processo de dessalinização por pervaporação. Complementarmente, a utilização da membrana de sílica verde/PVA é vantajosa do ponto de vista ambiental, por utilizar um resíduo agroindustrial, de saúde e segurança, porque evita a utilização de agentes de carga inorgânicos tóxicos, além do ponto de vista tecnológico, pois possui baixo custo de produção.

Por fim, a água doce obtida do processo de dessalinização por pervaporação, utilizando a membrana de sílica verde/PVA, possui grande capacidade para se tornar potável após alguns tratamentos finais, como a remineralização e a cloração. Esse fato pode ser de grande valia para as regiões do país que possuem escassez de água doce, mas contêm fontes de águas salinas e salobras que podem ser dessalinizadas e utilizadas para o abastecimento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como as membranas híbridas fabricadas apresentaram espessura relativamente alta se comparada a algumas membranas de alta desempenho, pesquisas futuras são sugeridas para o desenvolvimento de metodologias de fabricação que permitam obter membranas sílica verde/PVA com espessura reduzida e sem defeitos, para que sua eficiência seja ainda melhor.

Além disso, estariam entre as sugestões realizar o processo em uma escala maior, e comparar a eficiência entre os pré-tratamentos e de pervaporação por um período longo. Também é importante avaliar os demais parâmetros de potabilidade estabelecidos pela legislação brasileira, além da elaboração de processos posteriores de remineralização, ajuste de pH e cloração.

Por fim, uma avaliação completa das possibilidades de utilização da água dessalinizada para abastecimento ou produção de água mineral se faz necessária.

REFERÊNCIAS

ACHIOU, B.; ELOMARI, H.; BOUAZIZI, A.; KARIM, A.; OUAMMOU, M.; ALBIZANE, A.; BENNAZHA, J.; ALAMI YOUNSSI, S.; EL AMRANI, I. E. Manufacturing of tubular ceramic microfiltration membrane based on natural pozzolan for pretreatment of seawater desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 419, n. February, p. 181–187, 2017. DOI: 10.1016/j.desal.2017.06.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.014>.

ALVES, K. M. P. **ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE AROMAS E DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJA TIPO PILSEN PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**. 2018. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2018.

ANIS, Shaheen Fatima; HASHAIKEH, Raed; HILAL, Nidal. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. **Desalination**, [S. l.], v. 452, p. 159–195, 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2018.11.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.006>.

ANVISA. RDC Nº 316, DE 17 DE OUTUBRO DE 2019. [S. l.], 2019. a.

ANVISA. RDC nº 272, 14 de março de 2019. **Diário Oficial da União nº52, 18/03/2019**, [S. l.], 2019. b.

APHA. **Standard methods for the examination of water and waste water**. 22st. ed. Washington, D.C: APHA American Public Health Association, 2012. DOI: 10.2105/AJPH.56.3.387.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling uidised bed. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 23, n. 3, p. 171–179, 2002.

AUSTRIA, Hannah Faye M.; LECAROS, Rumwald Leo G.; HUNG, Wei Song; TAYO, Lemmuel L.; HU, Chien Chieh; TSAI, Hui An; LEE, Kueir Rarn; LAI, Juin Yih. Investigation of salt penetration mechanism in hydrolyzed polyacrylonitrile asymmetric membranes for pervaporation desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 463, n. April, p. 32–39, 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2019.04.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.012>.

BADRUZZAMAN, Mohammad; VOUTCHKOV, Nikolay; WEINRICH, Lauren; JACANGELO, Joseph G. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review. **Desalination**, [S. l.], v. 449, p. 78–91, 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2018.10.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.006>.

BAKAR, Rohani Abu; YAHYA, Rosiyah; GAN, Seng Neon. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. **Procedia Chemistry**, [S. l.], v. 19, p. 189–195, 2016. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.092.

BAKER, Richard W. Pervaporation. In: **Membrane Technology and Application**. 2nd. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Ltd, 2004. p. 356–392.

BASTANI, Dariush; ESMAEILI, Nazila; ASADOLLAHI, Mahdieh. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications : A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 19, n. 2, p. 375–393, 2013. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.019.

BAUDOT, Arnaud; MARIN, M. Improved Recovery of an Ester Flavor Compound by Pervaporation Coupled with a Flash Condensation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 38, n. 11, p. 4458–4469, 1999.

BITTER, J. G. A. **TRANSPORT MECHANISMS IN MEMBRANE SEPARATION Series Editor**. 1st. ed. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 1991.

BOROUNI, Mansour; NIROUMAND, Behzad; MALEKI, Ali. A study on crystallization of amorphous nano silica particles by mechanical activation at the presence of pure aluminum. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 263, p. 208–215, 2018. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.04.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.04.014>.

BOWEN, Travis C.; NOBLE, Richard D.; FALCONER, John L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 245, p. 1–33, 2004. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.06.059.

BRIGHT, Jordon; COHEN, Andrew S.; STARRATT, Scott W. Earth-Science Reviews Distinguishing brackish lacustrine from brackish marine deposits in the stratigraphic record : A case study from the late Miocene and early Pliocene Bouse Formation , Arizona and California , USA Blythe basin. **Earth-Science Reviews**, [S. l.], v. 185, p. 974–1003, 2018. DOI: 10.1016/j.earscirev.2018.08.011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.08.011>.

BRITANNICA ENCYCLOPEDIA. **Silica**. 2018.

CAO, Yu; LIU, Hongli; QIN, Ningbo; REN, Xiaomeng; ZHU, Beiwei; XIA, Xiaodong. Impact of food additives on the composition and function of gut microbiota: A review. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 99, n. February, p. 295–310, 2020. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.03.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.006>.

CARY, Lise et al. Science of the Total Environment Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): A multi-isotope approach the Team. **Science of the Total Environment, The**, [S. l.], v. 530–531, p. 411–429, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.015.

CHANDRASEKHAR, Sathy; PRAMADA, P. N.; MAJEED, Jisha. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **Journal of Material Science**, [S. l.], v. 41, n. 23, p. 7926–7933, 2006. DOI: 10.1007/s10853-006-0859-0.

CHARCOSSET, Catherine. A review of membrane processes and renewable energies for desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 245, n. 1–3, p. 214–231, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2008.06.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.020>.

CHAUDHRI, Sanjay G.; CHAUDHARI, Jayesh C.; SINGH, Puyam S. Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly(vinyl alcohol)-silica film on porous polysulfone hollow fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 135, n. 3, p. 1–13, 2018. DOI: 10.1002/app.45718.

CHAUDHRI, Sanjay G.; RAJAI, Bhavika H.; SINGH, Puyam S. Preparation of ultra-thin poly(vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their application for production of pure water from seawater. **Desalination**, [S. l.], v. 367, n. July, p. 272–284, 2015. DOI: 10.1016/j.desal.2015.04.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.016>.

CHENG, Cheng; SHEN, Lingdi; YU, Xufeng; YANG, Yin; LI, Xiong; WANG, Xuefen. Robust construction of a graphene oxide barrier layer on a nano fibrous substrate assisted by the flexible poly (vinylalcohol) for efficient pervaporation desalination. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 5, p. 3558–3568, 2017. a. DOI: 10.1039/c6ta09443k.

CHENG, Xuanxuan et al. Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 541, n. November, p. 329–346, 2017. b. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.07.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009>.

CHINU, K.; JOHIR, A. H.; VIGNESWARAN, S.; SHON, H. K.; KANDASAMY, Jaya. Assessment of pretreatment to micro filtration for desalination in terms of fouling index and molecular weight distribution. **Desalination**, [S. l.], v. 250, p. 644–647, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.041.

CLARKE, Arthur C. Introduction. In: KROSS, Nurit (org.). **Marine Impacts of Seawater Desalination**. 4th. ed. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 1–10. DOI: 10.1016/B978-0-12-811953-2.00001-3.

COHEN-TANUGI, David; GROSSMAN, Jeffrey C. Water desalination across nanoporous graphene. **Nano Letters**, [S. l.], v. 12, n. 7, p. 3602–3608, 2012. DOI: 10.1021/nl3012853.

CORDOBA, María C. Fernández et al. Sunlight photoactivity of rice husks-derived biogenic silica. **Catalysis Today**, [S. l.], v. https://do, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.008>.

CORRAL, Andrea F.; YENAL, Umur; STRICKLE, Roy; YAN, Dongxu; HOLLER, Eric; HILL, Chris; ELA, Wendell P.; ARNOLD, Robert G. Comparison of slow sand filtration and microfiltration as pretreatments for inland desalination via reverse osmosis. **Desalination**, [S. l.], v. 334, n. 1, p. 1–9, 2014. DOI: 10.1016/j.desal.2013.11.034. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.034>.

COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 192, n. August, p. 688–697, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.028.

CRESPO, J. G.; BRAZINHA, C. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation principles and applications. In: BASILE, A.; FIGOLI, A.; KHAYET, M.

(org.). **Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application**. 1. ed. Cambridge: Elsevier Ltd, 215AD. p. 19–64.

DARRE, Natasha C.; TOOR, Gurpal S. Desalination of Water : a Review. **Current Pollution Reports**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 104–111, 2018. DOI: 10.1007/s40726-018-0085-9.

DAS, Paramita; RAY, S. K.; KUILA, S. B.; SAMANTA, H. S.; SINGHA, N. R. Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane : A case study with dehydration of isopropyl alcohol – water mixtures by polyvinyl alcohol membranes. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 81, n. 2, p. 159–173, 2011. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.07.020.

DE ASSIS, André Von Randow; BIZZO, Humberto Ribeiro; DA MATTA, Virgínia Martins; CABRAL, Lourdes Maria Corrêa. Recuperação e concentração de componentes do aroma de caju (*Anacardium occidentale* L.) por pervaporação. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 349–354, 2007. DOI: 10.1590/s0101-20612007000200024.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir; SC, Florianópolis. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 4, 2005.

DOTREMONT, C.; VAN DEN ENDE, S.; VANDOMMELE, H.; VANDECASTEELE, C. Concentration polarization and other boundary layer effects in the pervaporation of chlorinated hydrocarbons. **Desalination**, [S. l.], v. 95, n. 1, p. 91–113, 1994. DOI: 10.1016/0011-9164(94)00008-5.

DUKE, M. C.; MEE, S.; DA COSTA, J. C. Diniz. Performance of porous inorganic membranes in non-osmotic desalination. **Water Research**, [S. l.], v. 41, n. 17, p. 3998–4004, 2007. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.028.

DUTTA, Binay K.; JI, Wenchang; SIKDAR, Subhas K. Pervaporation: Principles and Applications. **Separation and Purification Technology Purification Reviews**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 131–224, 1996.

EBRAHIM, S.; ABDEL-JAWAD, M.; BOU-HAMAD, S.; SAFAR, M. Fifteen years of R & D program in seawater desalination at KISR Part I . Pretreatment technologies for RO systems. **Desalination**, [S. l.], v. 135, p. 141–153, 2001.

EDZWALD, James K.; HAARHOFF, Johannes. Seawater pretreatment for reverse osmosis: Chemistry , contaminants , and coagulation. **Water Research**, [S. l.], v. 45, n. 17, p. 5428–5440, 2011. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.014>.

EL-BOURAWI, M. S.; DING, Z.; MA, R.; KHAYET, M. A framework for better understanding membrane distillation separation process. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 285, n. 1–2, p. 4–29, 2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.08.002.

EL-GENDI, Ayman; ABDALLAH, Heba; AMIN, Ashraf; KAMEL, Shereen. Investigation of polyvinylchloride and cellulose acetate blend membranes for desalination. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1146, p. 14–22, 2017. DOI:

10.1016/j.molstruc.2017.05.122.

ELMA, Muthia; YACOU, Christelle; DINIZ DA COSTA, João C.; WANG, David K. Performance and long term stability of mesoporous silica membranes for desalination. **Membranes**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 136–150, 2013. DOI: 10.3390/membranes3030136.

ELMA, Muthia; YACOU, Christelle; WANG, David K.; SMART, Simon; COSTA, João C. Diniz. Microporous Silica Based Membranes for Desalination. **Water**, [S. l.], v. 4, p. 629–649, 2012. DOI: 10.3390/w4030629.

ESPINASSE, Benjamin; BACCHIN, Patrice; AIMAR, Pierre. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. **Desalination**, [S. l.], v. 146, n. 1–3, p. 91–96, 2002. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00495-2.

FAO. **AQUASTAT**. 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=en>. Acesso em: 31 mar. 2020.

FAOSTAT. **Food and Agricultural commodities production**. 2017.

FARNSWORTH, James E.; GOYAL, Sagar M.; KIM, Won; KUEHN, Thomas H.; RAYNOR, Peter C.; RAMAKRISHNAN, M. A.; ANANTHARAMAN, S.; TANG, W. Development of a method for bacteria and virus recovery from heating , ventilation , and air conditioning (HVAC) filters. **Journal of Environmental Monitoring**, [S. l.], v. 8, p. 1006–1013, 2006. DOI: 10.1039/b606132j.

FEN, Guo Wei. **Pervaporation study of butanol/water mixtures by polyvinylalcohol (PVA) and polyimide membranes**. Singapore: National University of Singapore, 2007.

FENG, Xianshe; HUANG, Robert Y. M. Concentration polarization in pervaporation separation processes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 92, n. 3, p. 201–208, 1994. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00056-5.

FENG, Xianshe; HUANG, Robert Y. M. Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 118, n. 1, p. 127–131, 1996.

FENG, Xianshe; HUANG, Robert Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 1048–1066, 1997.

FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; CAVALIERE, B.; VOCI, C.; SINDONA, G.; SIKDAR, S. K.; DRIOLI, E. Evaluation of pervaporation process of kiwifruit juice by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. **Desalination**, [S. l.], v. 250, n. 3, p. 1113–1117, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.120. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.120>.

FRANKEL, Edwin N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 51–55, 1996. DOI: 10.1016/0308-8146(96)00067-2.

FRANKS, Felix. **Water a matrix of life**. 2nd. ed. Cambridge: RSC Paperbacks, 2000.

FRENZEL, Peter; BOOMER, Ian. The use of ostracods from marginal marine , brackish waters as bioindicators of modern and quaternary environmental change. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 225, n. 1–4, p. 68–92, 2005. DOI: 10.1016/j.palaeo.2004.02.051.

GAZZANO, Elena; GHIAZZA, Mara; POLIMENI, Manuela; BOLIS, Vera; FENOGLIO, Ivana; ATTANASIO, Angelo; MAZZUCCO, Gianna; FUBINI, Bice; GHIGO, Dario. Physicochemical Determinants in the Cellular Responses to Nanostructured Amorphous Silicas. **Toxicological Science**, [S. l.], v. 128, n. 1, p. 158–170, 2012. DOI: 10.1093/toxsci/kfs128.

GIMENES, Marcelino L.; LIU, Li; FENG, Xianshe. Sericin/poly (vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol / water mixtures. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 295, n. 1–2, p. 71–79, 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.02.036.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane Processing of Fruit Juices and Beverages: A Review. **Critical Reviews in Biotechnology**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 109–175, 2000.

GIWA, Adewale; AKTHER, Nawshad; HOUSANI, Amna Al; HARIS, Sabeera; WAJIH, Shadi. Recent advances in humidity independent desalination (HDH) desalination processes: Improved designs and productivity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 57, p. 929–944, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.108.

GOHIL, J. M.; BHATTACHARYA, A.; RAY, P. Studies on the Cross-linking of Poly (Vinyl Alcohol). **Journal of Polymer Research**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 161–169, 2006. DOI: 10.1007/s10965-005-9023-9.

GOMES, Olga V. O.; MARQUES, Eduardo D.; KÜTTER, Vinicius T.; AIRES, José R. Journal of Hydrology: Regional Studies Origin of salinity and hydrogeochemical features of porous aquifers from northeastern Guanabara Bay , Rio de Janeiro , SE - Brazil. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, [S. l.], v. 22, p. 100601, 2019. DOI: 10.1016/j.ejrh.2019.100601. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100601>.

GROSS, M. G. **Oceanography: A view of the Earth**. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1987.

GUDE, Veera Gnaneswar. Desalination and water reuse to address global water scarcity. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [S. l.], v. 16, n. 4, p. 591–609, 2017. DOI: 10.1007/s11157-017-9449-7.

GUO, Laodong; SANTACHI, Peter H. COMPOSITION AND CYCLING OF COLLOIDS IN MARINE ENVIRONMENTS. **Reviews of Geophysics**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 17–40, 1997.

GUO, Ruili; HU, Changlai; PAN, Fusheng; WU, Hong; JIANG, Zhongyi. PVA – GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 281, n. 1–2, p. 454–462,

2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.015.

GUO, Ruili; MA, Xiaocong; HU, Changlai; JIANG, Zhongyi. Novel PVA-silica nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of ethylene glycol aqueous solution. **Polymer**, [S. l.], v. 48, n. 10, p. 2939–2945, 2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.03.035.

GUSEVA, N. V; KOPYLOVA, Yu G.; OIDUP, Ch K.; ARAKCHAA, K. D.; RYCHKOVA, K. M. ScienceDirect Formation of the chemical composition of brackish and brine groundwater in the Tuva depression and surrounding areas. **Russian Geology and Geophysics**, [S. l.], v. 59, n. 2, p. 135–143, 2018. DOI: 10.1016/j.rgg.2018.01.011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.01.011>.

HABERT, Alberto Cláudio; PIACSEK, Cristiano; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de Separação por Membranas**. 1st. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

HAMOUDA, S. B.; BOUBAKRI, A.; NGUYEN, Quang Trong; AMOR, Mohamed Ben. PEBAX membranes for water desalination by pervaporation process. **High Performance Polymers**, [S. l.], v. 23, n. 2, p. 170–173, 2011. DOI: 10.1177/0954008310389202.

HAN, Songlee; RHEE, Young-woo; KANG, Seong-pil. Investigation of salt removal using cyclopentane hydrate formation and washing treatment for seawater desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 404, p. 132–137, 2017. DOI: 10.1016/j.desal.2016.11.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.016>.

HERNANDES, Emanuele Elisa. **ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DO AROMA DO CAFÉ : BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO CURITIBA ESTUDO DA PERVAPORAÇÃO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DO AROMA DO CAFÉ : BENZALDEÍDO E ÁCI**. 2015. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2015.

HODGE, R. M.; BASTOW, T. J.; EDWARD, G. H.; SIMON, G. P.; HILL, A. J. Free volume and the mechanism of plasticization in water-swollen poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, [S. l.], v. 29, n. 25, p. 8137–8143, 1996. DOI: 10.1021/ma951073j.

HUANG, Aisheng; FENG, Bo. Synthesis of novel graphene oxide-polyimide hollow fiber membranes for seawater desalination. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 548, n. February, p. 59–65, 2018. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.11.016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.016>.

HUBADILLAH, Siti Khadijah; OTHMAN, MOHD HAFIZ DZARFAN MATSUURA, Takeshi; RAHMAN, Mukhlis A.; JAAFAR, Juhana; ISMAIL, A. F.; AMIN, Siti Zulaikha Mohamad. Green silica-based ceramic hollow fiber membrane for seawater desalination via direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 205, n. May, p. 22–31, 2018. a. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.04.089.

HUBADILLAH, Siti Khadijah; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, Mukhlis A.; JAAFAR, Juhana; IWAMOTO, Yuji; HONDA, Sawao; DZAHIR,

Mohd Irfan Hatim Mohd; YUSOP, Mohd Zamri Mohd. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, [S. l.], v. 44, n. 9, p. 10498–10509, 2018. b. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.067.

HUTH, Emily; MUTHU, Satish; RUFF, Luke; BRANT, Jonathan A. Feasibility assessment of pervaporation for desalinating high-salinity brines. **Journal of Water Reuse and Desalination**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 109–124, 2014. DOI: 10.2166/wrd.2014.038.

ILER, Ralph K. **The Chemistry of Silica**. 1st. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Ltd, 1979.

ISCI, Asli; SAHIN, Serpil; SUMNU, Gulum. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 75, n. 1, p. 36–42, 2006. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.03.048.

JAMALLUDIN, Mohd Riduan; HARUN, Zawati; HUBADILLAH, Siti Khadijah; BASRI, Hatijah; ISMAIL, Ahmad Fauzi; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; SHOHUR, Mohd Fikri; YUNOS, Muhamad Zaini. Antifouling polysulfone membranes blended with green SiO₂ from rice husk ash (RHA) for humic acid separation. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 114, n. October, p. 268–279, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.08.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.08.023>.

JAMALY, S.; DARWISH, N. N.; AHMED, I.; HASAN, S. W. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. **Desalination**, [S. l.], v. 354, p. 30–38, 2014. DOI: 10.1016/j.desal.2014.09.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.017>.

JARDÓN-VALADEZ, Eduardo; COSTAS, Eugenia. Solvation properties of a polarizable water model in a NaCl solution: Monte Carlo isothermal – isobaric ensemble simulations. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, [S. l.], v. 677, n. 1–3, p. 227–236, 2004. DOI: 10.1016/j.theochem.2004.01.046.

JEONG, Sanghyun; SATHASIVAN, Arumugam; KASTL, George; GEUN, Wang; VIGNESWARAN, Saravanamuthu. Chemosphere Experimental investigation and modeling of dissolved organic carbon removal by coagulation from seawater. **Chemosphere**, [S. l.], v. 95, p. 310–316, 2014.

JEONG, Sanghyun; VIGNESWARAN, Saravanamuthu. Assessment of biological activity in contact flocculation filtration used as a pretreatment in seawater desalination. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 228, p. 976–983, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.085.

JIANG, Shanxue; LI, Yuening; LADEWIG, Bradley P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 595, p. 567–583, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.235. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235>.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A.; HUANG, R. Y. M.; UTTAPAP, D. Pervaporation dehydration of ethanol – water mixtures with

chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes I . Effect of operating conditions. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 195, n. 2, p. 143–151, 2002.

JONES, Edward; QADIR, Manzoor; VLIET, Michelle T. H. Van; SMAKHTIN, Vladimir; KANG, Seong-mu. Science of the Total Environment The state of desalination and brine production : A global outlook. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 657, p. 1343–1356, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.

JOUANNEAU, Sullivan; GRANGÉ, Emilie; DURAND, Marie José; THOUAND, Gérald. Rapid BOD assessment with a microbial array coupled to a neural machine learning system. **Water Research**, [S. l.], v. 166, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115079.

JU, Hao; SAGLE, Alyson C.; FREEMAN, Benny D.; MARDEL, James I.; HILL, Anita J. Characterization of sodium chloride and water transport in crosslinked poly (ethylene oxide) hydrogels. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 358, n. 1–2, p. 131–141, 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.04.035.

JULLOK, Nora; VAN HOOGHTEN, Rob; LUIS, Patricia; VOLODIN, Alexander; VAN HAESSENDONCK, Chris; VERMANT, Jan; VAN DER BRUGGEN, Bart. Effect of silica nanoparticles in mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of acetic acid aqueous solution: plant-inspired dewatering systems. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 112, n. Part 5, p. 4879–4889, 2015. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.09.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.019>.

KAMINSKI, Wladyslaw; MARSZALEK, Joanna; TOMCZAK, Elwira. Water desalination by pervaporation – Comparison of energy consumption. **Desalination**, [S. l.], v. 433, p. 89–93, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2018.01.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.014>.

KARLSSON, Hans O. E.; LOUREIRO, Sérgio; TRÄGHÅRDH, Gun. Aroma Compound Recovery with Pervaporation - Temperature Effects During Pervaporation of a Muscat Wine. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 26, n. 2, p. 177–191, 1995.

KARP, Joel R.; HAMERSKI, Fabiane; SILVA, Vitor R. Supported Silk Fibroin/Poly (vinyl alcohol) Membrane Blends: Structure , Properties, and Ethanol Dehydration by Pervaporation. **Polymer Engineering and Science**, [S. l.], v. 58, n. 10, p. 2–10, 2017. DOI: 10.1002/pen.24796.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites**. Amsterdam: Elsevier, 2005.

KHEDUN, C. Prakash; FLORES, R. Sanchez; RUGHOONUNDUN, H.; KAISER, R. A.; TEXAS, A.; STATION, College. World Water Supply and Use : Challenges for the Future. **Encyclopedia of Agriculture and Food Systems**, [S. l.], v. 5, p. 450–465, 2014. DOI: 10.1016/B978-0-444-52512-3.00083-8.

KHOONSAP, Santi; RUGMAI, Supagorn; HUNG, Wei Song; LEE, Kueir Rarn; KLINSRISUK, Sujitra; AMNUAYPANICH, Sittipong. Promoting permeability-

selectivity anti-trade-off behavior in polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposite membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 544, n. December, p. 287–296, 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.09.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.035>.

KORNGOLD, E.; KORIN, E. Air sweep water pervaporation with hollow fiber membranes. **Desalination**, [S. l.], v. 91, n. 2, p. 187–197, 1993.

KOŠUTIĆ, K.; KAŠTELAN-KUNST, L.; KUNST, B. Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 168, n. 1–2, p. 101–108, 2000. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00309-9.

KRESS, Nurit. Seawater Quality for Desalination Plants. In: **Marine Impacts of Seawater Desalination**. 4th. ed. [s.l.] : Elsevier, 2019. a. p. 35–52. DOI: 10.1016/B978-0-12-811953-2.00003-7.

KRESS, Nurit. Desalination Technologies. In: **Marine Impacts of Seawater Desalination**. [s.l.] : Elsevier, 2019. b. p. 11–34. DOI: 10.1016/B978-0-12-811953-2.00002-5.

LEE, Cheng H. Theory of Reverse Osmosis and Some Other Membrane Permeation Operations. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 19, p. 83–95, 1975.

LEE, Dong Won; YOO, Bok Ryul. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 38, p. 1–12, 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.04.016.

LEE, Kah Peng; ARNOT, Tom C.; MATTIA, Davide. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination — Development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 370, n. 1–2, p. 1–22, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.12.036.

LEE, Sangyoun; BOO, Chanhee; ELIMELECH, Menachem; HONG, Seungkwan. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 365, n. 1–2, p. 34–39, 2010. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.036.

LI, Lin; HOU, Jingwei; YE, Yun; MANSOURI, Jaleh; CHEN, Vicki. Composite PVA/PVDF pervaporation membrane for concentrated brine desalination: Salt rejection, membrane fouling and defect control. **Desalination**, [S. l.], v. 422, p. 49–58, 2017. a. DOI: 10.1016/j.desal.2017.08.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.011>.

LI, Lin; HOU, Jingwei; YE, Yun; MANSOURI, Jaleh; CHEN, Vicki. Composite PVA / PVDF pervaporation membrane for concentrated brine desalination : Salt rejection , membrane fouling and defect control G R A P H I C A L A B S T R A C T. **Desalination**, [S. l.], v. 422, n. June, p. 49–58, 2017. b. DOI: 10.1016/j.desal.2017.08.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.011>.

LI, Yifan; GUANGWEI, He; WANG, Shaofei; YU, Shengnan; PAN, Fusheng; WU,

Hong; JIANG, Zhongyi. Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 1, n. 35, p. 10058–10077, 2013. DOI: 10.1039/c3ta01652h.

LIANG, Bin; LI, Qian; CAO, Bing; LI, Pei. Water permeance, permeability and desalination properties of the sulfonic acid functionalized composite pervaporation membranes. **Desalination**, [S. l.], v. 433, p. 132–140, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2018.01.028. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.028>.

LIANG, Bin; PAN, Kai; LI, Li; GIANNELIS, Emmanuel P.; CAO, Bing. High performance hydrophilic pervaporation composite membranes for water desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 347, n. August, p. 199–206, 2014. DOI: 10.1016/j.desal.2014.05.021.

LIANG, Bin; ZHAN, Wu; QI, Genggeng; LIN, Sensen; NAN, Qian; LIU, Yuxuan; CAO, Bing; PAN, Kai. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 3, n. 9, p. 5140–5147, 2015. DOI: 10.1039/c4ta06573e.

LIANG, Juan; DENG, Anqi; XIE, Rongjing; GOMEZ, Mylene; HU, Jiangyong; ZHANG, Jufang; ONG, Choon Nam; ADIN, Avner. Impact of seawater reverse osmosis (SWRO) product remineralization on the corrosion rate of water distribution pipeline materials. **Desalination**, [S. l.], v. 311, p. 54–61, 2013. DOI: 10.1016/j.desal.2012.11.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.010>.

LIBES, Susan M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2th. ed. Oxford: Elsevier, 2009.

LIN, Chun Xiang C.; DING, Li Ping; SMART, Simon; DINIZ DA COSTA, João C. Cobalt oxide silica membranes for desalination. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 368, n. 1, p. 70–76, 2012. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.10.041. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.041>.

LIN, J.; MURAD, S. A computer simulation study of the separation of aqueous solutions using thin zeolite membranes. **Molecular Physics**, [S. l.], v. 99, n. 14, p. 1175–1181, 2001. DOI: 10.1080/00268970110041236.

LIPNIZKI, Frank; FIELD, Robert W. Hydrophobic Pervaporation for Environmental Applications: Process Optimization and Integration. **Environmental Progress**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 265–272, 2002.

LIU, Zheng Qian et al. Potential of the integration of coagulation and ozonation as a pretreatment of reverse osmosis concentrate from coal gasification wastewater reclamation. **Chemosphere**, [S. l.], v. 222, p. 696–704, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.187. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.187>.

LOGANATHAN, Kavithaa; SATHTHASIVAM, Jayaprakash; SARP, Sarper. Removal of microalgae from seawater using chitosan-alum/ferric chloride dual coagulations. **Desalination**, [S. l.], v. 433, p. 25–32, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2018.01.012.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.012>.

LONSDALE, H. K.; MERTEN, U.; RILEY, R. L. Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 1341–1362, 1965. DOI: 10.1002/app.1965.070090413.

MACEDONIO, Francesca; TECHNOLOGY, Membrane; CNR, I. T. M. 4 . 6 Membrane Systems for Seawater and Brackish Water Desalination. *In: Comprehensive Membrane Science and Engineering II*. [s.l.] : Elsevier Ltd., 2017. v. 4p. 118–130. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12237-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12237-1>.

MALLAKPOUR, Shadpour; NAGHDI, Mina. **Polymer/SiO₂ nanocomposites: Production and applications**. [s.l.: s.n.]. v. 97 DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.04.002.

MEHTA, G. D.; LOEB, S. Performance of permasep b-9 and b-10 membranes osmotic regions and at high osmotic pressures in various. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 4, p. 335–349, 1979.

MIKI, Takahiro; FUTATSUKA, Takayuki; SHITOGIDEN, Kiyoteru; NAGASAKA, Tetsuya; HINO, Mitsutaka. Dissolution behavior of environmentally regulated elements from steelmaking slag into seawater. **ISIJ International**, [S. l.], v. 44, n. 4, p. 762–769, 2004. DOI: 10.2355/isijinternational.44.762.

MISHRA, Ashish Kumar; RAMAPRABHU, S. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. **Desalination**, [S. l.], v. 282, p. 39–45, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.038.

MMA. **Projeto Água Doce**. 2019.

MOORE, P. B. **Size Limits of Very Small microorganisms: Proceedings of a Workshop**. Washington, D.C: National Academy of Sciences, 1999. Disponível em: <papers2://publication/uuid/BEDA218D-276A-40FD-A1FF-1DA2AAA5C982>.

MUJIBUROHMAN, Muhammad; FENG, Xianshe. Permselectivity , solubility and diffusivity of propyl propionate/water mixtures in poly (ether block amide) membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 300, n. 1–2, p. 95–103, 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.05.011.

MULDER, Marcel. **Principles of Membrane Technology**. 2nd. ed. [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 1996.

NACIONAL, O. Conselho; MEIO, D. O. Resolução conama nº 357, de 17 de março de 2005. [S. l.], 2005.

NAGAI, K. Fundamentals and Perspectives for Pervaporation. *In: Comprehensive membrane science and engineering*. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2010. p. 243–271.

NAGY, Endre. **Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer**. [s.l.] : Elsevier, 2012.

NAIM, Mona; ELEWA, Mahmoud; EL-SHAFEI, Ahmed; MONEER, Abeer. Desalination of simulated seawater by purge-air pervaporation using an innovative fabricated membrane. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 72, n. 5, p. 785–793, 2015. DOI: 10.2166/wst.2015.277.

NARKKUN, Thanitporn; JENWIRIYAKUL, Wijittra; AMNUAYPANICH, Sittipong. Dehydration performance of double-network poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes (PVAs-DN). **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 528, n. April, p. 284–295, 2017. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.12.069. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.069>.

NATIONS, United. **The United Nations World Water Development Report 2019**. [s.l.: s.n.].

NI, Lei; MENG, Jianqiang; GEISE, Geoffery M.; ZHANG, Yufeng; ZHOU, Jin. Water and salt transport properties of zwitterionic polymers film. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 491, p. 73–81, 2015.

NIGIZ, Filiz Ugur. Preparation of high-performance graphene nanoplate incorporated polyether block amide membrane and application for seawater desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 433, n. August 2017, p. 164–171, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2017.08.025.

NOBLE, R. T.; WESBERG, S. B.; LEECASTER, M. K.; MCGEE, C. D.; RITTER, K.; WALKER, K. O.; VAINIK, P. COMPARISON OF BEACH BACTERIAL WATER QUALITY INDICATOR MEASUREMENT METHODS. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. l.], v. 81, n. 1–3, p. 301–312, 2003.

OCHANDO-PULIDO, J. M.; STOLLER, M. Kinetics and boundary flux optimization of integrated photocatalysis and ultrafiltration process for two-phase vegetation and olive washing wastewaters treatment. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 279, p. 387–395, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.050>.

OLIVEIRA, Fernando Freitas; SCHNEIDER, René Peter. Slow sand filtration for biofouling reduction in seawater desalination by reverse osmosis. **Water Research**, [S. l.], v. 155, p. 474–486, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.033.

OLSSON, Jenny; TRÄGÅRDH, Gun. Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 107–115, 1999. DOI: 10.1016/S0260-8774(98)00154-X.

OLSSON, Jenny; TRÄGÅRDH, Gun. Pervaporation of volatile organic compounds from water I Influence of permeate pressure on selectivity. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 187, n. 1–2, p. 23–37, 2001.

ONG, Y. K.; SHI, G. M.; LE, N. L.; TANG, Y. P.; ZUO, J.; NUNES, S. P.; CHUNG, T. S. Recent membrane development for pervaporation processes. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 57, p. 1–31, 2016. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>.

PANDEY, Ravi P.; SHAHI, Vinod K. Functionalized silica-chitosan hybrid membrane for dehydration of ethanol/water azeotrope: Effect of cross-linking on structure and performance. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 444, n. October, p. 116–126, 2013. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.04.065. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.065>.

PENG, Fubing; LU, Lianyu; SUN, Honglei; JIANG, Zhongyi. Analysis of annealing effect on pervaporation properties of PVA-GPTMS hybrid membranes through PALS. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 281, n. 1–2, p. 600–608, 2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.031.

PENG, Fubing; LU, Lianyu; SUN, Honglei; WANG, Yanqiang; LIU, Jiaqi; JIANG, Zhongyi. Hybrid organic-inorganic membrane: Solving the tradeoff between permeability and selectivity. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 17, n. 26, p. 6790–6796, 2005. a. DOI: 10.1021/cm051890q.

PENG, Fubing; LU, Lianyu; SUN, Honglei; WANG, Yanqiang; WU, Hong; JIANG, Zhongyi. Correlations between free volume characteristics and pervaporation permeability of novel PVA–GPTMS hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 275, n. 1–2, p. 97–104, 2005. b. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.09.008.

PENG, Ming. **Modeling Massa Transfer in Volatile Organic Compounds Separation by Pervaporation and Application of PV in Blueberry Aroma Recovery**. 2004. New Jersey, [S. l.], 2004.

PILSON, Michael E. Q.; ISLAND, Rhode. **An Introduction to the Chemistry of the Sea**. 2nd. ed. Cambridge: University of Rhode Island, 2013.

PINGAN, Hu; MENGJUN, Jia; YANYAN, Zuo; LING, He. A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strenght. **RSC Advances**, [S. l.], v. 7, n. 5, p. 2450–2459, 2017. DOI: 10.1039/c6ra25579e.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **Properties of Liquids and Gases**. 5th. ed. New York. DOI: 10.1007/978-1-4419-1564-1_2.

POPESCU, Maria-cristina. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 101, n. August, p. 783–790, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.168. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.168>.

QASIM, Muhammad; BADRELZAMAN, Mohamed; DARWISH, Noora N.; DARWISH, Naif A. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. **Desalination**, [S. l.], v. 459, p. 59–104, 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2019.02.008.

QIAN, Xiaowei; LI, Na; WANG, Qinzhuo; JI, Songcan. Chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane with enhanced water permeability for high-salinity water desalination by pervaporation. **Desalination**, [S. l.], v. 438, n. July, p. 83–96, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2018.03.031.

RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Aroma compound recovery by hydrophobic pervaporation: The effect of membrane thickness and coupling

phenomena. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 82, n. 1, p. 53–62, 2011. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.08.018.

RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza; KAGHAZCHI, Tahereh. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 322, n. 2, p. 339–348, 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.06.001.

REAL, C.; ALCALÁ, M d; CRIADO, J. M. Preparation of silica from rice husks. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 79, n. 8, p. 2012–2016, 1996.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

REPETA, Daniel J. Chemical Characterization and Cycling of Dissolved Organic Matter. In: **Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter**. 2nd. ed. [s.l.] : Elsevier Inc., 2015. p. 21–63. DOI: 10.1016/B978-0-12-405940-5.00002-9.

REUL, N. et al. Sea surface salinity estimates from spaceborne L-band radiometers: An overview of the first decade of observation (2010–2019). **Remote Sensing of Environment**, [S. l.], v. 242, n. October 2019, p. 111769, 2020. DOI: 10.1016/j.rse.2020.111769. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rse.2020.111769>.

ROCHA, Christina De La; CONLEY, Daniel J. **Silica Stories**. Switzerland: Springer, 2017.

RODRIGUES, Cristiane Oliveira. **MECANISMOS DE FLOCULAÇÃO COM POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS, GERAÇÃO DE FLOCOS AERADOS, FLOCULAÇÃO EM NÚCLEOS DE BOLHAS FLOCULANTES E APLICAÇÕES NA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS MODELOS POR FLOTAÇÃO**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2010. DOI: 10.1192/s0368315x00238942. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intell.2008.09.007>[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-9452\(58\)80010-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-9452(58)80010-6)<http://pss.sagepub.com/content/17/1/67.short><http://dx.doi.org/10.1016/j.cogdev.2013.06.002><http://www.chabris.com/Hooven2008.pdf><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pu>.

SABLANI, S. S. Food Preservation and Processing Using Membranes. In: RAHMAN, S. M. (org.). **Handbook of Food Preservation**. 2nd. ed. [s.l.] : Taylor & Francis Group, 2007. p. 365–387.

SAHIN, S. Principles of pervaporation for the recovery of aroma compounds and applications in the food and beverage industries. In: RIZVI, S. S. H. (org.). **Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceuatical Industries**. [s.l.] : Woodhead Publishing Limited, 2010. p. 219–240. DOI: 10.1533/9780857090751.2.341.

SCHÄFER, T.; CRESPO, João G. Mass Transport Phenomena during the Recovery of Volatile Compounds by Pervaporation. In: WELTI-CHANES, Jorge; VÉLEZ-RUIZ, Jorge; BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V (org.). **Transport Phenomena in Food**

Processing. [s.l.] : CRC Press LLC, 2002. p. 254–271. DOI: 10.1201/9781420006261.

SELIM, Asmaa; TOTH, Andras Jozsef; HAAZ, Eniko; FOZER, Daniel; SZANYI, Agnes; HEGYESI, Nora; MIZSEY, Peter. Preparation and characterization of PVA/GA/Laponite membranes to enhance pervaporation desalination performance. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 221, n. March, p. 201–210, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.084. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.084>.

SHANNON, Mark A.; BOHN, Paul W.; ELIMELECH, Menachem; GEORGIADIS, John G.; MARIN, Benito J.; MAYES, Anne M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, [S. l.], v. 452, p. 301–310, 2008. DOI: 10.1038/nature06599.

SHAO, P.; HUANG, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 287, n. 2, p. 162–179, 2007. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.10.043.

SHEN, Yafei. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 80, n. December, p. 453–466, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.115. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.115>.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**, 2018.

SILVA, Carlos C. N.; MEDEIROS, Walter E.; SÁ, Emanuel Ferraz J. De; NETO, Pedro X. Resistivity and ground-penetrating radar images of fractures in a crystalline aquifer: a case study in Caic , ara farm — NE Brazil. **Journal of Applied Geophysics**, [S. l.], v. 56, n. 4, p. 295–307, 2004. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2004.08.001.

SILVA JR, Luiz G. de A.; GHEYI, Hans Raj; MEDEIROS, J. F. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS DO CRISTALINO DO NORDESTE BRASILEIRO. [S. l.], n. 083, p. 11–17, 1999.

SILVA, Vitor R. **Microfiltração Tangencial De Soluções Aquosas De Pectina Utilizando Membranas Cerâmicas**. 2009. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2009.

SIM, Lee Nuang; CHONG, Tzyy Haur; TAHERI, Amir Hooshang; SIM, S. T. V.; LAI, Li; KRANTZ, William B.; FANE, Anthony G. A review of fouling indices and monitoring techniques for reverse osmosis. **Desalination**, [S. l.], v. 434, n. May 2017, p. 169–188, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2017.12.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.009>.

SINGH, S.; SINGH, S. K.; VUDDANDA, P. R.; SRIVASTAVA, A. K. A comparison between use of spray and freeze drying techniques for preparation of solid self-microemulsifying formulation of valsartan and in vitro and in vivo evaluation. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2013, n. 1, p. 1–13, 2013. Disponível em: <http://www.embase.com/search/results?subaction=viewrecord&from=export&id=L369>

562341%5Cn<http://dx.doi.org/10.1155/2013/909045>.

SINYOUNG, Suthatip; KUNCHARIYAKUN, Kittipong; ASAVAPISIT, Suwimol; MACKENZIE, Kenneth J. D. Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 190, n. April, p. 53–60, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.12.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.016>.

SPIRK, Stefan; FINDENIG, Gerald; DOLISKA, Ales; REICHEL, Victoria E.; SWANSON, Nicole L.; KARGL, Rupert; RIBITSCH, Volker; STANA-KLEINSCHEK, Karin. Chitosan–silane sol–gel hybrid thin films with controllable layer thickness and morphology. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 93, n. 1, p. 285–290, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.04.030.

STOLLER, Marco; DE CAPRARIIS, Benedetta; CICCÌ, Agnese; VERDONE, Nicola; BRAVI, Marco; CHIANESE, Angelo. About proper membrane process design affected by fouling by means of the analysis of measured threshold flux data. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 114, p. 83–89, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.04.041. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.041>.

SUBRAMANI, Arun; JACANGELO, Joseph G. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. **Water Research**, [S. l.], v. 75, p. 164–187, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.032.

TANSEL, Berrin; SAGER, John; RECTOR, Tony; GARLAND, Jay; STRAYER, Richard F.; LEVINE, Lanfang; ROBERTS, Michael; HUMMERICK, Mary; BAUER, Jan. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 51, n. 1, p. 40–47, 2006. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.12.020.

TIMOFEEFF, Michael N.; LOWENSTEIN, Tim K.; AUGUSTA, Maria; HARRIS, Nicholas B. Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 70, n. 8, p. 1977–1994, 2006. DOI: 10.1016/j.gca.2006.01.020.

TRUNOV, Mikhaylo A.; SCHOENITZ, Mirko; ZHU, Xiaoying; DREIZIN, Edward L. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 140, n. 4, p. 310–318, 2005. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.10.010.

URAGAMI, Tadashi; KATAYAMA, Takuya; MIYATA, Takashi; TAMURA, Hiroshi; SHIRAIWA, T.; HIGUCHI, A. Dehydration of an Ethanol/Water Azeotrope by Novel Organic - Inorganic Hybrid Membranes Based on Quaternized Chitosan and Tetraethoxysilane. **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 1567–1574, 2004. DOI: 10.1021/bm0498880.

USHIKUBO, Fernanda Yumi; WATANABE, Anna Paula; VIOTTO, Luiz Antonio. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr . Cam .) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, [S. l.], v. 200, n. 1–3, p. 549–551, 2006. DOI: 10.1016/j.desal.2006.03.431.

VOLKOV, A. G.; PAULA, S.; DEAMER, D. W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, [S. l.], v. 42, n. 2, p. 153–160, 1997. DOI: 10.1016/S0302-4598(96)05097-0.

VOUTCHKOV, Nikolay. **Seawater Pretreatment** Bangkok, Thailand Water Treatment Academy, , 2010. a.

VOUTCHKOV, Nikolay. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. **Desalination**, [S. l.], v. 261, n. 3, p. 354–364, 2010. b. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.002>.

WANG, LAWRENCE K.; HUNG, YUNG TSE; SHAMMAS, Nazih K. **Physicochemical Treatment Processes**. [s.l: s.n.].

WANG, Qinzhuo; LI, Na; BOLTO, Brian; HOANG, Manh; XIE, Zongli. Desalination by pervaporation: A review. **Desalination**, [S. l.], v. 387, n. June, p. 46–60, 2016. DOI: 10.1016/j.desal.2016.02.036.

WANG, Zhenfeng; WANG, Yanjin; XU, Guangyin; REN, Jingzheng. Sustainable desalination process selection: Decision support framework under hybrid information. **Desalination**, [S. l.], v. 465, n. March, p. 44–57, 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2019.04.022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.022>.

WELLS, Mark L.; GOLDBERG, Edward D. Colloid aggregation in seawater. **Marine Chemistry**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 353–358, 1993.

WELLS, Mark L.; GOLDBERG, Edward D. The distribution of colloids in the North Atlantic Southern Oceans Distribution of marine colloids. **Limnology and Oceanography**, [S. l.], v. 39, n. 2, p. 286–302, 1994.

WESCHENFELDER, T. A. **RECUPERAÇÃO DE AROMAS DO CAFÉ SOLÚVEL PELO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**. 2015. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2015.

WESCHENFELDER, Thiago André; LANTIN, Pedro; VIEGAS, Marcelo Caldeira; DE CASTILHOS, Fernanda; SCHEER, Agnes De Paula. Concentration of aroma compounds from an industrial solution of soluble coffee by pervaporation process. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 159, n. August, p. 57–65, 2015. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.03.018.

WIJAYA, S.; DUKE, M. C.; DINIZ DA COSTA, J. C. Carbonised template silica membranes for desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 236, n. 1–3, p. 291–298, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2007.10.079. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.079>.

WIJMANS, J. G.; ATHAYDE, A. L.; DANIELS, R.; LY, J. H.; KAMARUDDIN, H. D.; PINNAU, I. The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 109, n. 1, p. 135–146, 1996. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00194-8.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 107, n. 1–2, p. 1–21, 1995.

WU, Dihua; GAO, Aoran; ZHAO, Hongting; FENG, Xianshe. Pervaporative desalination of high-salinity water. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 136, n. August, p. 154–164, 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.05.010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.010>.

WU, Jianbing; LING, Lixia; XIE, Junbao; MA, Guozhang; WANG, Baojun. Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: Experimental and theoretical study on the surface interaction. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 591, n. January, p. 227–232, 2014. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.11.043.

XIA, Ling Ling; LI, Cai Lian; WANG, Yan. In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 498, n. January, p. 263–275, 2016. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.025>.

XIE, Wei; COOK, Joe; PARK, Ho Bum; FREEMAN, Benny D.; LEE, Chang Hyun; MCGRATH, James E. Fundamental salt and water transport properties in directly copolymerized disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers. **Polymer**, [S. l.], v. 52, n. 9, p. 2032–2043, 2011. a. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.02.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.006>.

XIE, Zongli; HOANG, Manh; DUONG, Tuan; NG, Derrick; DAO, Buu; GRAY, Stephen. Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 383, n. 1–2, p. 96–103, 2011. b. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.08.036. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.036>.

XIE, Zongli; HOANG, Manh; NG, Derrick; DOHERTY, Cara; HILL, Anita; GRAY, Stephen. Effect of heat treatment on pervaporation separation of aqueous salt solution using hybrid PVA/MA/TEOS membrane. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 127, p. 10–17, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.02.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.025>.

XIE, Zongli; NG, Derrick; HOANG, Manh; DUONG, Tuan; GRAY, Stephen. Separation of aqueous salt solution by pervaporation through hybrid organic–inorganic membrane: Effect of operating conditions. **Desalination**, [S. l.], v. 273, n. 1, p. 220–225, 2011. c. DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.026>.

XIE, Zongli; NG, Derrick; HOANG, Manh; ZHANG, Jianhua. Study of Hybrid PVA / MA / TEOS Pervaporation Membrane and Evaluation of Energy Requirement for Desalination by Pervaporation. [S. l.], 2018. DOI: 10.3390/ijerph15091913.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 219–224, 2001.

YANG, Guang; XIE, Zongli; CRAN, Marlene; NG, Derrick; GRAY, Stephen. Enhanced desalination performance of poly (vinyl alcohol)/carbon nanotube

composite pervaporation membranes via interfacial engineering. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 579, p. 40–51, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.034. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.034>.

YANG, Hyun-jin; KIM, Han-seung. Effect of coagulation on MF/UF for removal of particles as a pretreatment in seawater desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 247, p. 45–52, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2008.12.011.

YASUDA, H.; LAMAZE, C. E.; IKENBERRY, L. D. Permeability of Solutes through Hydrated Polymer Membranes. **Die Makromolekulare Chemie**, [S. l.], v. 118, p. 19–35, 1968.

YASUI, M. **Water Biology in Human Body**. [s.l.] : Elsevier B.V., 2014. DOI: 10.1016/B978-0-444-53632-7.01007-8. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53632-7.01007-8>.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. *In*: **Surface science techniques**. [s.l.: s.n.], v. 51p. 3–34. DOI: 10.1007/978-3-642-34243-1.

ZHANG, Rui; LIANG, Bin; QU, Ting; CAO, Bing; LI, Pei. High-performance sulfosuccinic acid cross-linked PVA composite pervaporation membrane for desalination. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 25, n. October, p. 1–9, 2017. DOI: 10.1080/09593330.2017.1388852.

ZHOU, Haoli; SU, Yi; CHEN, Xiangrong; YI, Shouliang; WAN, Yinhua. Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 75, n. 3, p. 286–294, 2010. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.08.017.

ZWIJNENBERG, H. J.; KOOPS, G. H.; WESSLING, M. Solar driven membrane pervaporation for desalination processes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 250, n. 1–2, p. 235–246, 2005. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.10.029.